Dr. Max Reinhold Schöller.

Über Versuche zur Darstellung von Dimethoxydiphenylketen und Reaktionen des Oxalylchlorids

Dr. Freiburg (Schw)
1913

Über Versuche

zur

Darstellung von Dimethoxydiphenylketen

und

Reaktionen des Oxalylchlorids.

INAUGURAL-DISSERTATION,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Max Reinhold Schöller,

Ingenieur-Chemiker

aus Poddembice (Russ.-Polen).

ACAD. LAUSANNE BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei

1913

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545317_0074

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Technischen Hochschule « Fridericiana » zu Karlsruhe in Baden ausgeführt.

Herrn Professor Dr. H. Staudinger, der mir die Anregung zu ihrer Ausführung gab, und unter dessen Leitung ich arbeitete, möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für seine freundliche Mithilfe, stetigen Rat und reges Interesse, das er mir stets angedeihen ließ, aussprechen.

Auch ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geh. Rat Prof. Dr. C. Engler für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Endlich bin ich auch Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki für sein freundliches Entgegenkommen und für die wertvolle Förderung, die er meinem Studium angedeihen ließ, zu bleibendem Dank verpflichtet.

THEORETISCHER TEIL.

I.

A. Versuche zur Darstellung von Dimethoxydiphenylketen.

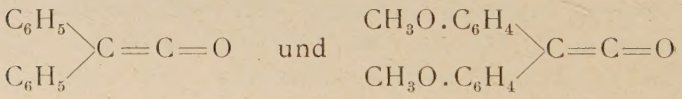
Es ist bekannt, daß die Einführung von Methoxygruppen in aromatische Substanzen die Reaktionsfähigkeit derselben verändert und zwar erhöht. So haben z. B. Baeyer und Villiger[1] gefunden, daß das p_3-Trimethoxytriphenylcarbinol viel reaktionsfähiger ist, daß es viel leichter Salze bildet als das Triphenylcarbinol; ebenso, daß das Trimethoxytriphenylchlormethan viel leichter durch Wasser zersetzt wird als das Triphenylchlormethan.

Ebenso weisen Straus und Lutz[2] darauf hin, daß das p-Dimethoxydibenzalaceton viel leichter Umsetzungen in der Carbonylgruppe erleidet als das Dibenzalaceton.

Speziell in letzter Zeit wurde an einer Reihe von carbonylhaltigen Verbindungen nachgewiesen, daß die Reaktionsfähigkeit von aromatischen Aldehyden und Ketonen durch Einführung von Methoxygruppen er-

[1] B. **35,** 3013 (1902).
[2] A. **374,** 59 (1910).

höht wird[1]. So ist z. B. Methoxybenzaldehyd reaktionsfähiger gegen Diphenylketen als Benzaldehyd, Dimethoxybenzophenon reaktionsfähiger als Benzophenon, etc. Die erhöhte Reaktionsfähigkeit in diesem Falle kann einmal durch eine ähnliche Annahme, wie Baeyer und Villiger sie machen, erklärt werden, nämlich dadurch, daß die basischen Eigenschaften des Carbonyls erhöht werden ; dann kann man aber auch die Veränderung des positiven und negativen Charakters außeracht lassen und die erhöhte Reaktionsfähigkeit, in Anlehnung an die Thiele'sche Theorie, dadurch erklären, daß die Partialvalenzen der ungesättigten Carbonylgruppe erhöht werden. Auf Grund der letzteren Vorstellung war zu erwarten, daß durch Einführung der Methoxygruppe in die Phenyle des Diphenylketens



die Partialvalenzen an der Äthylen-Doppelbindung vergrößert werden würden.

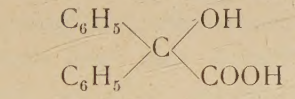
Da die Reaktionsfähigkeit der Ketene auf der besonderen Additionsfähigkeit der Äthylen-Doppelbindungen beruht, so sollte das Dimethoxydiphenylketen weit additionsfähiger sein als das Diphenylketen und sollte andere Körper leichter als dieses anlagern.

Von besonderem Interesse war dies deshalb, weil z. B. bei der Autoxydation des Dimethoxydiphenylketens die primären Autoxydationsprodukte zu fassen sein konnten, während sie beim Diphenylketen nicht

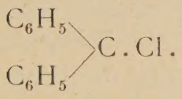
[1] N. Kon, Dissertation, Karlsruhe, 1911.

zu erhalten sind; hier ist nämlich die Bildungsgeschwindigkeit des Moloxyds geringer als seine Zersetzungsgeschwindigkeit, während beim Dimethoxydiphenylketen der umgekehrte Fall bestehen konnte. Diese Überlegung gab Veranlassung, Untersuchungen zur Darstellung von Dimethoxydiphenylketen aufzunehmen.

Um zum Dimethoxydiphenylketen zu gelangen, wurde derselbe Weg eingeschlagen wie zur Darstellung des Diphenylketens: hier wurde die Benzilsäure mit Phosphorpentachlorid in das Diphenylchloressigsäurechlorid übergeführt.:



$$+ PCl_5 =$$

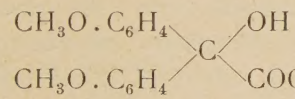


$$+ POCl_3 + H_2O \quad ,$$

und dann das Chlorid in ätherischer Lösung zu Zinkspänen zutropfen gelassen, wobei unter heftiger Reaktion sich das Keten bildet [1]:

$$(C_6H_5)_2CCl.COCl + Zn = (C_6H_5)_2C = C = O + ZnCl_2 \quad .$$

Analog diesem Verfahren sollte auch das Dimethoxydiphenylketen hergestellt werden, zuerst also aus Anisilsäure und Phosphorpentachlorid, das Dimethoxydiphenylchloressigsäurechlorid:



$$+ PCl_5 \quad =$$

[1] Staudinger, A. **356,** 73 (1907).

$$\left.\begin{matrix} CH_3O \cdot C_6H_4 \\ CH_3O \cdot C_6H_4 \end{matrix}\right\rangle CCl \cdot COCl + POCl_3 + H_2O \ ,$$

dann wollte man durch Behandlung des Chlorides mit Zinkspänen das Keten erhalten:

$$(CH_3O \cdot C_6H_4)_2 \cdot CCl \cdot COCl + Zn =$$
$$(CH_3O \cdot C_6H_4)_2C = C = O + ZnCl_2 \ .$$

Es war also die erste Aufgabe, das Dimethoxydiphenylchloressigsäurechlorid herzustellen.

Behandelt man nun die Anisilsäure mit Phosphorpentachlorid, so erhält man nicht das erwartete Produkt, sondern es bilden sich rotbraune Schmieren, die sehr empfindlich gegen Wasser sind, und damit teilweise unveränderte Anisilsäure, teilweise aber Dimethoxybenzophenon geben. Wie letzterer Körper entsteht, soll später erklärt werden; die Anisilsäure entstand aus Phosphorverbindungen, die die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ausmachen. Die sehr reaktionsfähige Anisilsäure geht also mit Phosphorpentachlorid nicht in das Chlorid über, wie Benzilsäure, sondern gibt teils Zersetzungsprodukte, teils phosphorhaltige Verbindungen.

So hat auch Straus[1] nachgewiesen, daß das Dibenzalaceton und das Dimethoxydibenzalaceton sich sehr verschieden gegenüber Phosphorpentachlorid verhalten: während das Dibenzalaceton mit Phosphorpentachlorid glatt das Ketochlorid bildet, konnte aus dem Dimethoxydibenzalaceton mit Phosphorpentachlorid primär ein phosphorhaltiges Zwischenprodukt erhalten werden, das sich auffallend leicht bildet.

[1] B. **39**, 2977 (1906).

Mannigfaltige Versuche zur Darstellung des gewünschten Chlorides unter veränderten Bedingungen, z. B. bei verschiedenen Temperaturen, mit und ohne Lösungsmittel etc. führten nicht zu besseren Resultaten. Deshalb wurde versucht, das Chlorid auf andere Weise herzustellen.

Thionylchlorid als Chlorierungsmittel kommt nicht in Betracht, denn nach H. Meyer [1] zerfällt Benzilsäure mit Thionylchlorid in Benzophenon und Kohlenoxyd [2].

$$(C_6H_5)_2 : C\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + SOCl_2 \;-$$

$$(C_6H_5)_2 : C\begin{matrix}O.SOCl\\COCl\end{matrix} + H_2O \;,$$

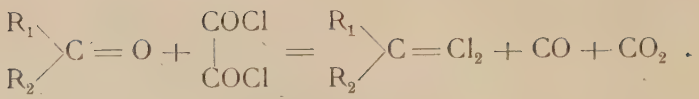
und

$$(C_6H_5)_2 : C\begin{matrix}O.SOCl\\COCl\end{matrix} \rightarrow C_6H_5.CO.C_6H_5 + SOCl_2 + CO \;.$$

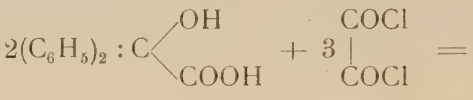
Es wurde deshalb zum Oxalylchlorid gegriffen, das sich oft als gutes Mittel zur Darstellung von Säurechloriden eignet, z. B. kann damit eine ganze Reihe von Ketonen in Ketochloride umgewandelt werden nach der Gleichung:

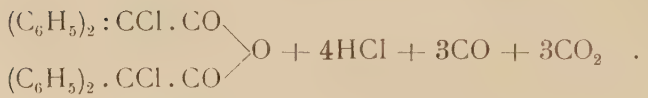
[1] Monatsh. f. Chem. **22,** 793 (1901).

[2] Stolle hat nachgewiesen (B. **43,** 2471 [1910]), daß Thionylchlorid die Benzilsäure in Tetrachlorkohlenstofflösung in Diphenylchloressigsäure und Diphenylchloressigsäureanhydrid verwandelt. Dieses Resultat wurde aber erst nach Abschluß dieses Teiles der vorliegenden Arbeit bekannt.

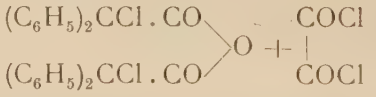


Zuerst wurde die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Benzilsäure geprüft, um daraus einen ungefähren Schluß auf seine Reaktion mit Anisilsäure zu ziehen. Es wurde gefunden, daß das Oxalylchlorid beim schwachen Erhitzen auf Benzilsäure unter Bildung von Diphenylchloressigsäureanhydrid einwirkt :





Erhitzt man dagegen im Bombenrohr auf 140–150°, so entsteht fast quantitativ das gewünschte Diphenylchloressigsäurechlorid :



Es wurde deshalb auch unter verschiedenen Bedingungen Oxalylchlorid auf Anisiläure reagieren gelassen. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade, ohne und mit Lösungsmitteln, wurde immer ein rotbraunes unlösliches Produkt statt des erwarteten Chlorides erhalten.

Beim Erhitzen im Bombenrohr auf 140–150° dagegen entsteht, neben geringen Mengen eines rotbraunen

schmierigen Produktes, das in Petroläther unlöslich ist, ein Körper, der in Petroläther löslich ist, der aber nicht das reine Dimethoxydiphenylchloressigsäurechlorid darstellt, sondern ein Gemisch desselben mit Dimethoxybenzophenonchlorid. Letzteres ist aus ersterem durch Abspaltung von Kohlenoxyd entstanden:

$$(CH_3O.C_6H_4)_2.CCl.COCl \rightarrow (CH_3O.C_6H_4)_2CCl_2 + CO .$$

Derartige Kohlenoxyd-Abspaltungen sind schon früher beobachtet worden; so beim Diphenylchloressigsäurechlorid bei der Darstellung desselben aus Benzilsäure und Phosphorpentachlorid, wie Staudinger[1] nachwies:

$$(C_6H_5)_2CCl.COCl \longrightarrow (C_6H_5)_2C = Cl_2 + CO ,$$

und, nach Bistrzycki und Schmidlin[2], beim Triphenylacetylchlorid:

$$(C_6H_5)_3C.COCl \longrightarrow (C_6H_5)_3CCl + CO .$$

Die Bildung der beiden erwähnten Chloride konnte folgendermaßen nachgewiesen werden: Auf Zusatz von Wasser geht das Dimethoxydiphenylchloressigsäurechlorid in Anisilsäure über, während das Dimethoxybenzophenonchlorid Dimethoxybenzophenon gibt.

Das Gemisch der aus Anisilsäure und Oxalylchlorid erhaltenen Chloride konnte nicht durch Lösungsmittel zerlegt werden. Behandelt man die ätherische Lösung der Chloride mit Zn-Spänen, so tritt lebhafte Reaktion ein, die Lösung färbt sich dabei tiefrot[3]. Diese Farbe ist aber nicht allein durch das Keten hervorgerufen,

[1] A. **356,** 72 (1907).

[2] B. **41,** 438 (1908) und B. **39,** 51 (1906).

[3] Das Dimethoxybenzophenonchlorid gibt mit Zinkchlorid einen tiefrot gefärbten Niederschlag. B. **44,** 1645 (1911).

sondern auch durch eine tiefgefärbte Komplex-Verbindung des Zinkchlorids entweder mit Dimethoxydiphenylchloressigsäurechlorid oder mit Dimethoxydiphenylchlormethan. Daß bei der Reaktion aber auch etwas Keten entstand, konnte durch Zusatz von Wasser nachgewiesen werden, wodurch das Keten in Dimethoxydiphenylessigsäure übergeführt wurde. Das freie Keten konnte jedoch nicht isoliert werden.

Eine Lösung von Dimethoxydiphenylketen konnte weiter noch dadurch erhalten werden, daß man die ätherische Lösung der rohen Chloride mit Quecksilber schüttelte. Es wurden dabei nur schwachgelbe Lösungen des Ketens erhalten, dessen Bildung durch Überführung desselben mit Wasser in Dimethoxydiphenylessigsäure nachgewiesen wurde. Von einer Reindarstellung des Ketens wurde abgesehen, da sich wenig Aussicht auf Erfolg bot bei der Unmöglichkeit der Darstellung von reinem Ausgangsmaterial.

Ein weiterer Weg zur Darstellung des Dimethoxydiphenylketens wäre folgender: Diphenylketen kann man erhalten, indem man auf das Diphenylacetylchlorid eine starke tertiäre Base, z. B. Tripropylamin einwirken läßt [1]. Es sollte deshalb auch das Dimethoxydiphenylketen, das sich voraussichtlich schwer polymerisiert, aus Dimethoxydiphenylacetylchlorid mit Tripropylamin zu erhalten sein. Um dieses Säurechlorid herzustellen, müßte man zunächst Dimethoxydiphenylessigsäure, z. B. durch Reduktion von Anisilsäure herstellen. Reduziert man nun Anisilsäure mit Jodwasserstoff, so erhält man keine reine Säure, sondern ein Gemisch von Säuren, die durch Lösungsmittel nicht getrennt werden konnten. Wahrscheinlich wird die Di-

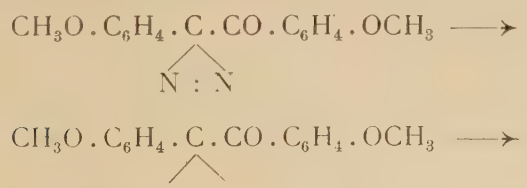
[1] Staudinger, B. **44**, 1619 (1911).

methoxydiphenylessigsäure durch Jodwasserstoff teilweise entmethyliert, indem ein Gemisch von Oxymethoxydiphenylessigsäure und Dioxydiphenylessigsäure entsteht.

Es wurde weiter versucht, die Hydroxylgruppe [1] der Anisilsäure mit Zink und Eisessig oder mit Natriumalkoholat zu reduzieren, weil doch die Reaktionsfähigkeit der tertiären Hydroxylgruppe in der Benzilsäure durch Einführung der Methoxygruppe verstärkt ist. Aber auch so ließ sich die Reduktion, unerwarteter Weise, nicht ausführen, die Anisilsäure blieb unverändert.

Im Zusammenhang mit den vorstehenden Versuchen wurde das Verhalten der Benzilsäure beim Erhitzen geprüft; die Beobachtungen, die dabei gemacht wurden, wiesen auf einen neuen Weg zur Darstellung des Dimethoxydiphenylketens, der allerdings auch keinen Erfolg hatte.

Das Keten könnte endlich nach dem Schroeter'schen Verfahren [2] aus Azianisil herzustellen sein; aber dieser Weg wurde nicht eingeschlagen, weil Schroeter, wie aus seiner Publikation ersichtlich ist, mit der Ausdehnung seiner Methode auf andere Ketene sich selbst beschäftigen will.



[1] Triphenylcarbinol wird so zu Triphenylmethan reduziert. Herzig und Wengraf, M. **22,** 612, Vgl. ferner Bistrzycki und Herbst, B. **35,** 3137 (1902).

[2] Schroeter, B. **42,** 2345 (1909).

$$\begin{matrix} CH_3O.C_6H_4 \\ CH_3O.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C = CO \quad .$$

B. Verhalten der Benzilsäure und Anisilsäure beim Erhitzen.

Das Verhalten der Benzilsäure beim Erhitzen wurde von Nef[1] eingehend untersucht, und zwar stellte er fest, daß sie beim Erhitzen auf 180°–200° sich vollkommen zersetzt, unter Bildung von Diphenylessigsäure, Benzophenon, Kohlendioxyd und Wasser, neben wechselnden Mengen eines tiefrot gefärbten Körpers. Um das Entstehen dieser Körper zu erklären, nimmt er an, daß sich primär durch Dissoziation aus der Benzilsäure Diphenylmethylen bilde :

$$(C_6H_5)_2C\!<\!\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} = (C_6H_5)_2C< + CO_2 + H_2O \ ,$$

und dieses soll dann Wasser sowohl anlagern wie auch zersetzen, indem es unter Bildung von Benzophenon Sauerstoff aufnimmt (I), während der nascente Wasserstoff die unveränderte Benzilsäure zu Diphenylessigsäure reduziert (II) :

I.

$$(C_6H_5)_2 : C< + O = C_6H_5.CO.C_6H_5$$

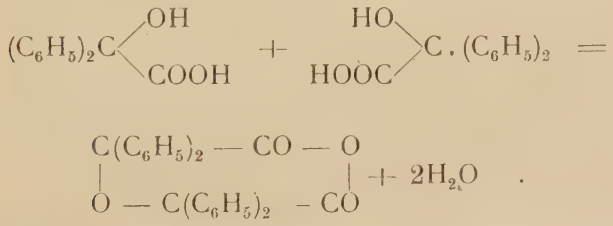
II.

$$(C_6H_5)_2 : C\!<\!\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} + H_2 = (C_6H_5)_2 : CH.COOH + H_2O \ .$$

[1] A. **298,** 241 (1897).

Diese Zersetzung von Wasser ist nach Nef nicht merkwürdig, wenn man den Umstand berücksichtigt, daß Wasser schon bei 450° sich merklich dissoziiert.

Diese Auffassung ist aber nicht zutreffend. Denn Benzilsäure geht beim vorsichtigen Erhitzen im Vacuum auf Schmelztemperatur unter Abgabe von einem Mol. Wasser fast quantitativ in Benzilid über, welches, wie Stollé [1] nachgewiesen hat, ein Ätheranhydrid der Benzilsäure ist. Es ist dies die bequemste Methode zur Darstellung dieses Körpers [2]. Dieses Resultat war äußerst merkwürdig und interessant, weil dadurch Nef's Annahme über die Bildung eines Körpers mit zweiwertigem Kohlenstoffatom nicht mehr bestehen konnte, da Wasser sich in ganz anderer Weise, als Nef annimmt, abspaltet. Die Bildung des Benzilids ist so zu formulieren:



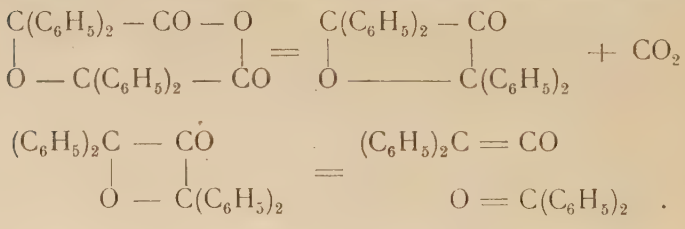
Erhitzt man nun das Benzilid auf höhere Temperatur, so zersetzt es sich unter Kohlendioxydentwicklung in Benzophenon und Diphenylketen. Nebenher entstehen rote harzige Körper, die Zersetzungsprodukte des Diphenylketens bei der hohen Reaktionstemperatur darstellen. Das Benzophenon wurde nach-

[1] B. **43,** 2473 (1910).

[2] Frühere Darstellung Klinger und Standke, B, **22,** 1213 (1889). Einhorn, B. **35,** 3639 (1902); Stollé, B. **43,** 2473 (1910).

gewiesen durch Überführung in sein Phenylhydrazon. Diphenylketen wurde identifiziert, einerseits durch die Bildung von Diphenylessigsäure nach Versetzen mit Wasser, anderseits durch Überführung in Diphenylessigsäureanilid mit Anilin. Daß sich fast quantitativ Kohlensäure abspaltet, wurde durch Messung bestätigt.

Die Reaktion erklärt sich so, daß das Benzilid zuerst Kohlensäure verliert, und in ein cyclisches Keton übergeht. Ein derartiger Zerfall eines Anhydrids unter Kohlensäureabspaltung ist schon früher beim Diphenylenessigsäureanhydrid [1] beobachtet worden. Das Keton ist nicht zu fassen, weil es bei der hohen Temperatur die typische Cyklobutanringspaltung erleidet [2] und in zwei Verbindungen mit Doppelbindungen, in Benzophenon und Diphenylketen, übergeht :



Der Zerfall der Benzilsäure könnte eine neue Methode zur Darstellung von Diphenylketen sein, aber die Zersetzung geht bei sehr hoher Temperatur vor sich,

[1] Staudinger, B. **39,** 3067 (1906), vergl. auch E. Bamberger, B. **43,** 3517 (1910), wo die Bildung von Aceton aus Essigsäureanhydrid nachgewiesen ist. Anhydride verlieren im Vergleich zu den Säuren meist auffällig schwer Kohlensäure ; so sind das Diphenylessigsäureanhydrid, das Diphenylchloressigsäureanhydrid, Triphenylessigsäureanhydrid im Gegensatz zu den freien Säuren auch beim höheren Erhitzen (250—300°) recht beständig.

[2] Staudinger, B. **44,** 521 (1911).

und die Ausbeute an Keten ist so gering, daß diese Methode keinen praktischen Wert hat.

Erhitzt man nun die Benzilsäure direkt, ohne Vorsichtsmaßregeln, auf hohe Temperatur, wie Nef es getan hat, so zerfällt sie in Benzophenon, Diphenylketen, Kohlensäure und Wasser; das Wasser verbindet sich sofort mit dem entstehenden Diphenylketen unter Bildung von Diphenylessigsäure. Ein Teil des Ketens polymerisiert sich zu einem tiefroten Harz. Die Beobachtungen von Nef sind also richtig, nur ist seine Erklärungsweise unzutreffend.

Bei Anisilsäure sollte die Reaktion entsprechend verlaufen und man müßte so das Dimethoxydiphenylketen erhalten. Dies trifft aber nicht zu.

Erhitzt man Ansilsäure im Vacuum auf 160–170°, so bekommt man Dimethoxybenzophenon (Schmelzpunkt 144°) und Dimethoxydiphenylessigsäure (Schmelzpunkt 108–109°). Nebenbei erhält man ein dunkelrotes schmieriges Harz; hier tritt also schon vollständiger Zerfall ein.

Wird dagegen Anisilsäure längere Zeit auf nur 130° erhitzt, so entsteht das dem Benzilid entsprechende Anisilid:

$$(CH_3O.C_6H_4)_2 : C\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ HOOC \end{matrix} C(C_6H_4.OCH_3)_2 =$$

$$\begin{matrix} C(C_6H_4 . OCH_3)_2 . CO \\ | \\ O \end{matrix} \quad \begin{matrix} O \\ | \\ - C(C_6H_4 . OCH_3)_2 . CO \end{matrix} + 2\,H_2O \quad .$$

Das Anisilid bildet sich aber in so geringer Ausbeute, daß es auf seine weitere Zersetzung nicht näher untersucht werden konnte. Die Menge harziger Produkte

ist hier viel größer als bei der Bildung von Benzilid aus Benzilsäure, ein neuer Beweis dafür, daß Anisilsäure viel leichter zersetzlich ist als die Benzilsäure, was wieder durch die Methoxygruppen bedingt ist.

II.

Die Einwirkung von Oxalylchlorid auf verschiedene Gruppen organischer Körper.

Die im ersten Teil der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Benzilsäure und Anisilsäure führten bei der weiteren Verfolgung dazu, eine Reihe von Reaktionen mit Oxalylchlorid auszuführen. Erstens gibt, wie bereits erwähnt, die Benzilsäure mit Oxalylchlorid in der Hitze glatt und fast quantitativ das Dichlorid; es war deshalb von Interesse festzustellen, wie Oxalylchlorid auf andere Säuren einwirkt. Zweitens wird bei der Benzilsäure die alkoholische Hydroxylgruppe leicht durch Chlor ersetzt; es wurde deshalb die Frage aufgeworfen, worauf die besondere Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe hier beruhe. Dann, nach dem verschiedenen Verhalten der Benzilsäure und Dimethoxybenzilsäure (= Anisilsäure) gegen Oxalylchlorid, war es interessant zu erfahren, wie sich andere methoxylierte Körper von solchen ohne Methoxygruppe gegenüber Oxalylchlorid unterscheiden. Ferner wurde allgemein das Verhalten einer Reihe carbonylhaltiger Körper gegenüber Oxalylchlorid untersucht. Weiter wurden Körper mit Doppelbindungen mit Oxalylchlorid reagieren gelassen, um zu sehen, wie sich die Reaktionsfähigkeit derselben gegen Oxalyl-

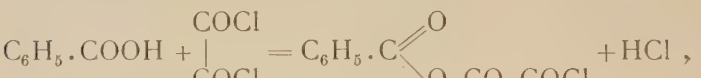
chlorid durch Einführung der verschiedenen chromophoren Gruppen ändert. Schließlich wurde Oxalylchlorid nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion auf Benzol und Anisol einwirken gelassen.

Bei einer großen Reihe der erwähnten Reaktionen reagiert Oxalylchlorid derart mit den carbonylhaltigen Körpern, daß sich Kohlenoxyd und Kohlensäure entwickeln. Um nun zu sehen, was für einen Einfluß verschiedene Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit der betreffenden Körper haben, wurde die Geschwindigkeit der Einwirkung von Oxalylchlorid gemessen und zwar dadurch, daß die Menge des abgespaltenen Kohlenoxyds bestimmt wurde. Die Versuche wurden in einem besonderen Apparate, der im experimentellen Teil der Arbeit beschrieben ist, derart ausgeführt, daß die Reaktion in einer Kohlensäure-Atmosphäre vorgenommen und das entwickelte Kohlenoxyd im Azotometer aufgefangen wurde. Der Apparat erlaubte, von Stunde zu Stunde die entwickelte Kohlenoxydmenge zu messen. Die Methode ist zwar nicht geeignet zu vollständig genauen Messungen, hauptsächlich weil es schwer ist, ein kohlenoxydfreies Oxalylchlorid zu erhalten; auch ist das Oxalylchlorid sehr empfindlich gegen Wasser, das ja auch Kohlenoxyd daraus entwickelt. Die Messungen erlauben deshalb nicht Konstanten zu berechnen; die gefundenen Resultate genügen aber, um die Wirkung der eingeführten Gruppen zu erkennen.

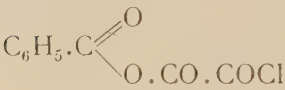
a) Die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Carbonsäuren.

Nach der Einwirkung von Oxalylchlorid auf Benzilsäure zu schließen, sollte es sich zur Herstellung von

Säurechloriden [1] eignen, weil der Überschuß von Oxalylchlorid leicht zu entfernen ist. Um die Brauchbarkeit des Oxalylchlorides für diesen Zweck zu zeigen, wurde es auf Benzoesäure, Anissäure und p-Dimethylamidobenzoesäure zur Einwirkung gebracht. In allen drei Fällen entstanden glatt die entsprechenden Chloride. Die Reaktion ist so zu verstehen, daß sich zuerst die gemischten Anhydride bilden, diese aber sekundär, unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Kohlensäure in die Chloride übergehen [2], z. B.:

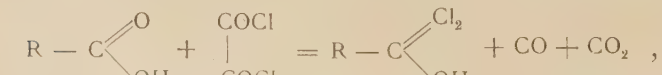


und

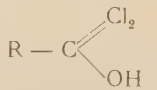


[1] Von Phosgen, das ähnlich gebaut ist, ist bekannt, daß man bei höherer Temperatur damit Säuren in Säurechloride umwandeln kann; vrgl. z. B. Kempf, J. pr. Ch. (2) 1, 402. Oxalylchlorid ist reaktionsfähiger.

[2] Man könnte auch annehmen, daß die Carbonylgruppe der Säuren durch Chlor ersetzt wird und sich Oxydichlorid bildet, das dann unter Salzsäureabspaltung in das Säurechlorid übergeht:



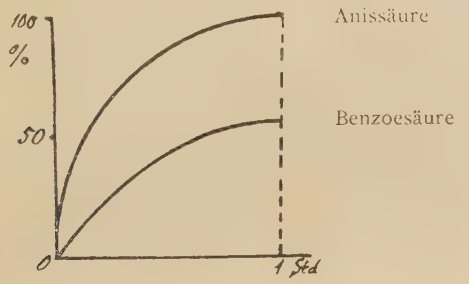
und



Diese Formulierung ist aber nicht zutreffend, weil dann die Ester der Säuren analog reagieren sollten; es wurde aber nachgewiesen, daß Benzoesäureester mit Oxalylchlorid nicht in Reaktion tritt.

Man kann also das Oxalylchlorid als Mittel zum Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor in organischen Säuren mit Vorteil verwenden.

Die Untersuchung der drei Säuren führt weiter zu dem wichtigen Ergebnis, daß durch Einführung von auxochromen Gruppen die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe erhöht wird, und zwar wirkt die p-Dimethylaminogruppe stärker als die Methoxygruppe. Bei den beiden Säuren: Benzoesäure und Anissäure ließ sich der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit dadurch nachweisen, daß die in einer Stunde abgespaltene Kohlenoxydmenge in dem oben genannten Apparate gemessen wurde. Die Kurven, die die Geschwindigkeit der Kohlenoxydabspaltung zeigen, sind für Benzoesäure und Anissäure folgende:

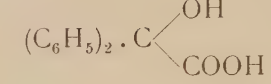


Mit p-Dimethylaminobenzoesäure wurde keine Messung ausgeführt, weil sie schon in der Kälte sehr stürmisch mit Oxalylchlorid reagiert.

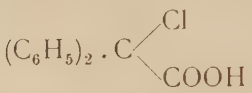
b) **Die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Alkohole.**

Wir haben gesehen, daß die Carboxylgruppe der Benzilsäure leicht chloriert wird. Auffallender als

dieses Resultat ist, daß auch die Hydroxylgruppe in der Benzilsäure:



durch ein Chlor-Atom ersetzt wird:

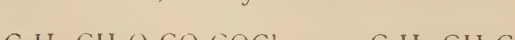


denn die alkoholische Hydroxylgruppe reagiert mit Oxalylchlorid gewöhnlich unter Bildung von Estern; die Hydroxylgruppe in der Benzilsäure wird dagegen leicht durch Chlor ausgetauscht, ohne daß sich dabei Ester bildet. Es war nun die Frage, ob diese andersartige Reaktion wohl daher komme, daß die fragliche Hydroxylgruppe der Benzilsäure eine tertiäre ist.

Zur Beantwortung dieser Frage wurden die Reaktionen von Benzylalkohol, Benzhydrol und Triphenylcarbinol mit Oxalylchlorid untersucht.

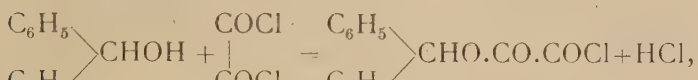
Aus Benzylalkohol und Oxalylchlorid entsteht bei Wasserbadtemperatur glatt das erwartete Benzyloxalsäurechlorid:

Erhitzt man dagegen im Bombenrohr auf 120–130°, so entsteht, unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Kohlensäure, Benzylchlorid:

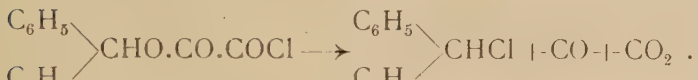


Aus Benzhydrol dagegen entsteht schon bei Wasserbadtemperatur Diphenylchlormethan. Es ist anzuneh-

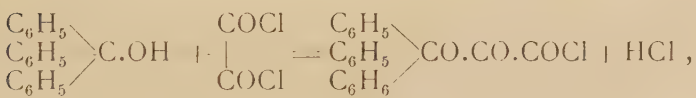
men, daß auch hier primär sich das Benzhydryloxalsäurechlorid bildet, woraus sekundär unter Kohlenoxyd- und Kohlensäureabspaltung, das Diphenylchlormethan entsteht:



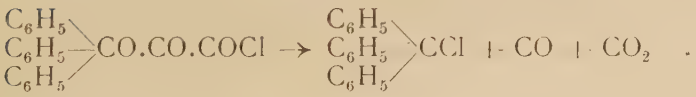
und



Das Triphenylcarbinol schließlich gibt mit Oxalylchlorid in der Kälte glatt Triphenylchlormethan. Auch hier entsteht wohl primär das Triphenylmethyloxalsäurechlorid, das sekundär, in Triphenylchlormethan übergeht:



und

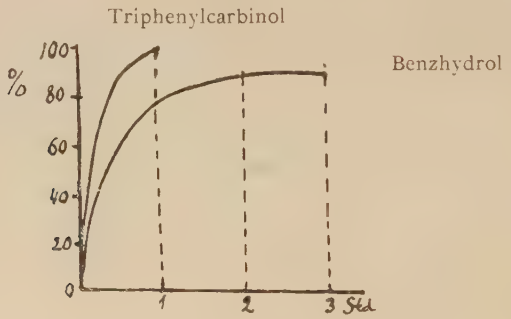


Derartige Kohlenoxydabspaltungen sind schon früher, in analogen Fällen, beobachtet worden. Anschütz, z. B. gibt an[1], daß Alkyloxalsäurechloride bei höherer Temperatur Kohlenoxyd und Kohlensäure abspalten. Er fand u. a., daß bei der Darstellung von Isobutyloxalsäurechlorid aus Dichlorglycolsäure-diiso-

[1] A. **244,** 30 (1888).

butyläther und von Amyloxalsäurechlorid aus Dichlorglycolsäure-diamyläther neben diesen auch Isobutylchlorid, bezw. Amylchlorid entsteht.

Um zu sehen, ob Phenylgruppen die Reaktionsfähigkeit erhöhen, wurde die Geschwindigkeit der Kohlenoxydabspaltung messend verfolgt. Die Kurven, die die Geschwindigkeit der Kohlenoxydabspaltung zeigen, sind für Benzhydrol und Triphenylcarbinol folgende:



Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß die tertiäre Hydroxylgruppe viel leichter durch Chlor ersetzt wird, als die sekundäre, und diese wiederum viel leichter als die primäre Hydroxylgruppe.

So ist auch erklärlich, daß die tertiäre Hydroxylgruppe in der Benzilsäure leicht durch ein Chlor-Atom ersetzt werden kann.

c) Einfluß der Methoxygruppe auf die Reaktionen organischer Körper mit Oxalylchlorid.

Im ersten Abschnitt des II. Teiles wurde festgestellt, wie verschieden schnell die Benzoesäure und die p-Methoxybenzoesäure (Anissäure) mit Oxalylchlorid

reagieren. Um weitere Beispiele dafür zu geben, daß die Methoxygruppe die Reaktionsfähigkeit erhöht, wurde auf eine Reihe aromatischer Aldehyde und Ketone, einmal solcher mit der Methoxygruppe und dann solcher ohne dieser, Oxalylchlorid zur Einwirkung gebracht.

Benzaldehyd und Benzophenon, die schon früher untersucht wurden, geben erst beim Erhitzen im Bombenrohr auf 150° die Chloride. Anisaldehyd und Dimethoxybenzophenon dagegen gehen mit Oxalylchlorid schon auf dem Wasserbade glatt in die Chloride über, unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Kohlensäure:

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + \begin{matrix}COCl\\|\\COCl\end{matrix} =$$

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C\begin{matrix}Cl_2\\H\end{matrix} + CO + CO_2 \quad .$$

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{C} \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 + \begin{matrix}COCl\\|\\COCl\end{matrix} =$$

$$(CH_3O \cdot C_6H_4)_2 \cdot CCl_2 + CO + CO_2 \quad .$$

Um die verschiedene Reaktionsfähigkeit aromatischer Körper mit und ohne Methoxygruppe genauer zu vergleichen, wurde die Kohlenoxyd-Entwickelung beim Erhitzen derselben mit Oxalylchlorid verfolgt. Nimmt man an, daß bei der Reaktion:

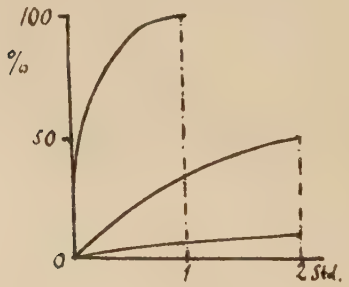
I.
$$R_2 : CO + (COCl)_2 = R_2 : C\begin{matrix}O \cdot CO \cdot COCl\\Cl\end{matrix}$$

und II:

$$R_2 : C\begin{matrix}O.CO.COCl\\Cl\end{matrix} \longrightarrow R_2 : C\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + CO + CO_2 ,$$

die Zersetzung (II) im Vergleich zur Anlagerung (I) mit viel größerer Geschwindigkeit verläuft, so gäbe die abgespaltene Kohlenoxydmenge ein Maß für die Anlagerungsgeschwindigkeit.

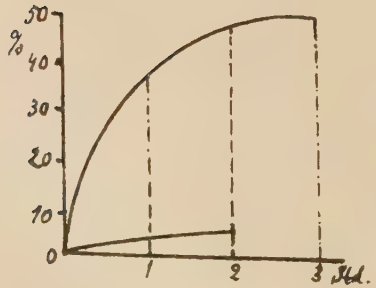
Der Verlauf nachstehender Kurven zeigt, was für einen bedeutenden Einfluß die Methoxygruppe auf die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe hat.



Dimethoxybenzophenon

Methoxybenzophenon

Benzophenon



Anisaldehyd

Benzaldehyd

Dieselbe Verstärkung der Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe, nur noch in viel größerem Maße, ist

schon früher von Staudinger[1] durch Einführung der Dimethylaminogruppe beobachtet worden. Er zeigte, daß Benzophenon viel weniger reaktionsfähig ist, als Dimethylaminobenzophenon ; ebenso ist Benzaldehyd viel weniger reaktionsfähig als Dimethylaminobenzaldehyd. Beide auxochromen Gruppen vergrößern die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe, die Dimethylaminogruppe aber viel stärker als die Methoxygruppe. Auch sonst wurde bemerkt, daß die Dimethylaminogruppe eine viel stärkere auxochrome Gruppe ist, als die Methoxygruppe, z. B. wird die Farbe viel stärker durch erstere vertieft. Die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit nach Einführung dieser Gruppen steht nach Kauffmann[2] im Zusammenhang mit der ungesättigten Natur einer Verbindung ; es müssen demnach chromogene Körper mit einer Dimethylaminogruppe oder Methoxygruppe viel ungesättigter sein, als Körper ohne diese Gruppen. Bei der Annahme, daß in den untersuchten Körpern die erhöhte Reaktionsfähigkeit auf einer Verstärkung der ungesättigten Natur der Carbonylgruppe beruhe, gibt diese Untersuchung eine Stütze für die Kauffmann'sche Theorie des Zusammenhanges zwischen Farbe und Konstitution[3].

d) **Die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Aldehyde und Ketone.**

Durch frühere Untersuchungen, sowie die des letzten Abschnittes, ist bekannt, daß man die Carbonylgruppe

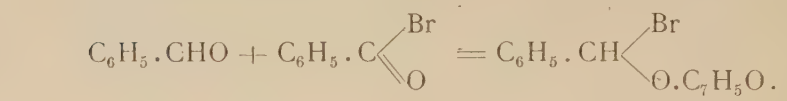
[1] B. **42,** 3485 (1910).

[2] H. Kauffmann, Die Auxochrome, Ahrens'sche Sammlung, Bd. XII.

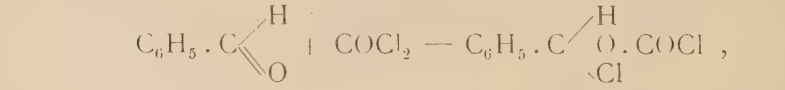
[3] Ebenda.

in gewissen Verbindungen leicht in die CCl_2-Gruppe überführen kann. Diese Reaktion des Oxalylchlorids ist so aufzufassen, daß sich dasselbe primär anlagert und das Anlagerungsprodukt dann Kohlenoxyd und Kohlensäure abspaltet.

Daß Aldehyde Säurechloride anlagern, ist in einer Reihe von Beispielen schon beobachtet worden. So hat Claisen[1] nachgewiesen, daß sich Benzoylbromid an Benzaldehyd in folgender Weise anlagert:



Auch das dem Oxalylchlorid nahestehende Phosgen führt Aldehyde in die entsprechenden Chloride über. So gibt Acetaldehyd mit Phosgen Äthylidenchlorid[2], Benzaldehyd + Phosgen: Benzalchlorid[3] etc. Diese Reaktionen des Phosgens sind auch so aufzufassen, daß zuerst eine Anlagerung desselben an den Aldehyd stattfindet, und daß dann das Anlagerungsprodukt, unter Abspaltung von Kohlensäure, in das Chlorid übergeht, z. B.:



und

[1] B. **14,** 2475 (1881); Z. f. Chemie 1871, 79.

[2] B. **18,** 518 (1885).

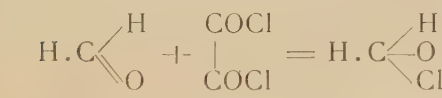
[3] Kempf, J. pr. Ch. (2), **1,** 402 Beilstein I, 546.

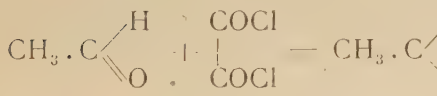
[4] Über derartige Kohlensäure-Abspaltungen vergl. Einhorn, A. **382,** 239 (1911).

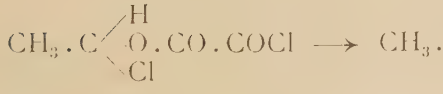
Die Ausdehnung der oben genannten Reaktion auf eine Reihe weiterer Aldehyde und Ketone war von Interesse, um die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe in verschiedenen Verbindungen kennen zu lernen.

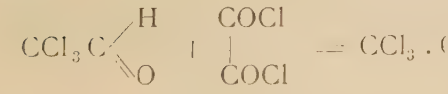
Es wurde zuerst das Verhalten der einfachen aliphatischen Aldehyde und eines Ketons: p-Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral und Aceton, untersucht.

Wenn die Reaktionen der drei Aldehyde mit Oxalylchlorid analog verliefen, wie die Reaktionen der aromatischen Aldehyde, so sollte man Methylenchlorid, Äthylidenchlorid und Pentachloräthan erhalten. Diese Produkte wurden aber bei höherer Temperatur nicht, oder nur in geringer Menge, wie das Äthylidenchlorid, gewonnen. Als Hauptreaktionsprodukte entstanden vielmehr die primären Anlagerungsprodukte: aus Formaldehyd das Chlormethyloxalsäurechlorid, aus Acetaldehyd das Chloräthyloxalsäurechlorid und aus Chloral das Tetrachloräthyloxalsäurechlorid:





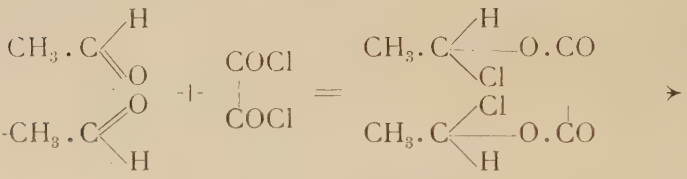


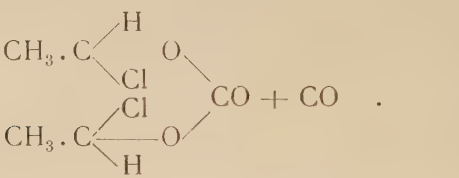


Nebenher entstehen, wenn man 2 Moleküle Aldehyd auf 1 Mol. Oxalylchlorid zur Einwirkung bringt, bei Formaldehyd der Oxalsäuredichlormethylester:

$$\begin{matrix} CH_2:O \\ CH_2:O \end{matrix} + \begin{matrix} COCl \\ COCl \end{matrix} = \begin{matrix} CO.OCH_2Cl \\ CO.OCH_2Cl \end{matrix} ,$$

beim Acetaldehyd der Kohlensäuredichloräthylester, der aus Oxalsäureester durch Abspaltung von Kohlenoxyd entstanden ist:





Das Chloral gibt nicht den entsprechenden Ester.

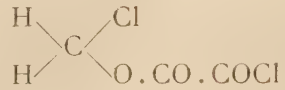
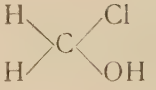
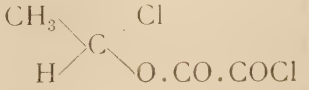
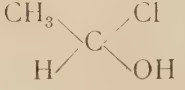
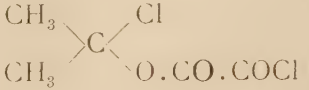
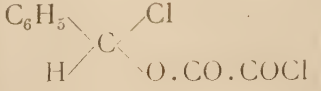
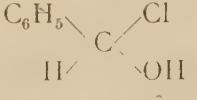
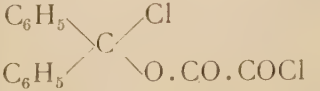
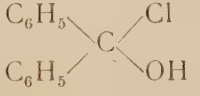
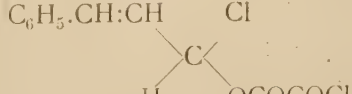
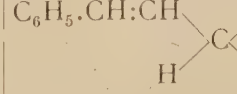
Aceton endlich reagiert mit Oxalylchlorid beim Erhitzen auf 120° unter Bildung von geringen Mengen des Acetondichlorids:

$$CH_3.CO.CH_3 + \begin{matrix} COCl \\ COCl \end{matrix} = CH_3.CCl_2.CH_3 + CO + CO_2 .$$

In der Hauptsache bildet sich aber ein schwarzes Harz, das wohl Kondensationsprodukte des Acetons darstellt.

Wenn man die Reaktionen der untersuchten aliphatischen Aldehyde mit denen der aromatischen Aldehyde vergleicht, so sieht man, daß bei ersteren die primären Produkte mit Oxalylchlorid sehr beständig sind, während sie bei den letzteren nicht zu fassen sind.

Dieses verschiedene Verhalten der aliphatischen und aromatischen Aldehyde gegenüber Oxalylchlorid ist nach den Versuchen im I. Abschnitt (Alkohole) nicht auffallend; denn die primären Anlagerungsprodukte sind als Alkyloxalsäurechloride von aliphatischen und aromatischen primären, sekundären und tertiären Alkoholen aufzufassen, und wir sahen, daß die Oxalsäurechloride am beständigsten sind bei den primären Alkoholen (aliphatischen und aromatischen), weniger beständig bei den sekundären aromatischen Alkoholen, und dagegen ganz unbeständig bei den tertiären aromatischen Alkoholen. Entsprechend wird das primäre Anlagerungsprodukt des Formaldehyds nicht zersetzt, das des Acetaldehyds nur wenig und das des Acetons vollständig; und ebenso sind die primären Produkte aus aromatischen Aldehyden und Ketonen nicht beständig, weil die Phenylgruppe die Unbeständigkeit noch erhöht.

Primäres Produkt	Beständigkeit	Alkohol		Endprodukt bei 120-130°
	beständig		(prim.)	—
	etwas weniger beständig		(sec.)	CH_3CHCl_2
	ganz unbeständ.		(tert.)	$CH_3 . CCl_2 . CH_3$
	unbeständig		(sec.)	$C_6H_5 . CHCl_2$
	unbeständig		(tert.)	$C_6H_5 . CCl_2 . C_6H_5$
	etwas weniger beständig		(sec.)	$C_6H_5.CH$ $CH.CHCl_2$

und die Ausbeute an Keten ist so gering, daß diese Methode keinen praktischen Wert hat.

Erhitzt man nun die Benzilsäure direkt, ohne Vorsichtsmaßregeln, auf hohe Temperatur, wie Nef es getan hat, so zerfällt sie in Benzophenon, Diphenylketen, Kohlensäure und Wasser; das Wasser verbindet sich sofort mit dem entstehenden Diphenylketen unter Bildung von Diphenylessigsäure. Ein Teil des Ketens polymerisiert sich zu einem tiefroten Harz. Die Beobachtungen von Nef sind also richtig, nur ist seine Erklärungsweise unzutreffend.

Bei Anisilsäure sollte die Reaktion entsprechend verlaufen und man müßte so das Dimethoxydiphenylketen erhalten. Dies trifft aber nicht zu.

Erhitzt man Ansilsäure im Vacuum auf 160–170°, so bekommt man Dimethoxybenzophenon (Schmelzpunkt 144°) und Dimethoxydiphenylessigsäure (Schmelzpunkt 108–109°). Nebenbei erhält man ein dunkelrotes schmieriges Harz; hier tritt also schon vollständiger Zerfall ein.

Wird dagegen Anisilsäure längere Zeit auf nur 130° erhitzt, so entsteht das dem Benzilid entsprechende Anisilid:

$$(CH_3O.C_6H_4)_2 : C\begin{matrix}OH \\ COOH\end{matrix} + \begin{matrix}HO \\ HOOC\end{matrix}C(C_6H_4.OCH_3)_2$$

$$\begin{matrix}C(C_6H_4.OCH_3)_2.CO-O \\ | \\ O-C(C_6H_4.OCH_3)_2.CO\end{matrix} + 2H_2O \quad .$$

Das Anisilid bildet sich aber in so geringer Ausbeute, daß es auf seine weitere Zersetzung nicht näher untersucht werden konnte. Die Menge harziger Produkte

ist hier viel größer als bei der Bildung von Benzilid aus Benzilsäure, ein neuer Beweis dafür, daß Anisilsäure viel leichter zersetzlich ist als die Benzilsäure, was wieder durch die Methoxygruppen bedingt ist.

II.

Die Einwirkung von Oxalylchlorid auf verschiedene Gruppen organischer Körper.

Die im ersten Teil der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Benzilsäure und Anisilsäure führten bei der weiteren Verfolgung dazu, eine Reihe von Reaktionen mit Oxalylchlorid auszuführen. Erstens gibt, wie bereits erwähnt, die Benzilsäure mit Oxalylchlorid in der Hitze glatt und fast quantitativ das Dichlorid; es war deshalb von Interesse festzustellen, wie Oxalylchlorid auf andere Säuren einwirkt. Zweitens wird bei der Benzilsäure die alkoholische Hydroxylgruppe leicht durch Chlor ersetzt; es wurde deshalb die Frage aufgeworfen, worauf die besondere Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe hier beruhe. Dann, nach dem verschiedenen Verhalten der Benzilsäure und Dimethoxybenzilsäure (= Anisilsäure) gegen Oxalylchlorid, war es interessant zu erfahren, wie sich andere methoxylierte Körper von solchen ohne Methoxygruppe gegenüber Oxalylchlorid unterscheiden. Ferner wurde allgemein das Verhalten einer Reihe carbonylhaltiger Körper gegenüber Oxalylchlorid untersucht. Weiter wurden Körper mit Doppelbindungen mit Oxalylchlorid reagieren gelassen, um zu sehen, wie sich die Reaktionsfähigkeit derselben gegen Oxalyl-

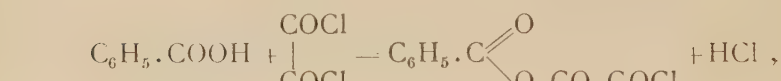
chlorid durch Einführung der verschiedenen chromophoren Gruppen ändert. Schließlich wurde Oxalylchlorid nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion auf Benzol und Anisol einwirken gelassen.

Bei einer großen Reihe der erwähnten Reaktionen reagiert Oxalylchlorid derart mit den carbonylhaltigen Körpern, daß sich Kohlenoxyd und Kohlensäure entwickeln. Um nun zu sehen, was für einen Einfluß verschiedene Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit der betreffenden Körper haben, wurde die Geschwindigkeit der Einwirkung von Oxalylchlorid gemessen und zwar dadurch, daß die Menge des abgespaltenen Kohlenoxyds bestimmt wurde. Die Versuche wurden in einem besonderen Apparate, der im experimentellen Teil der Arbeit beschrieben ist, derart ausgeführt, daß die Reaktion in einer Kohlensäure-Atmosphäre vorgenommen und das entwickelte Kohlenoxyd im Azotometer aufgefangen wurde. Der Apparat erlaubte, von Stunde zu Stunde die entwickelte Kohlenoxydmenge zu messen. Die Methode ist zwar nicht geeignet zu vollständig genauen Messungen, hauptsächlich weil es schwer ist, ein kohlenoxydfreies Oxalylchlorid zu erhalten; auch ist das Oxalylchlorid sehr empfindlich gegen Wasser, das ja auch Kohlenoxyd daraus entwickelt. Die Messungen erlauben deshalb nicht Konstanten zu berechnen; die gefundenen Resultate genügen aber, um die Wirkung der eingeführten Gruppen zu erkennen.

a) Die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Carbonsäuren.

Nach der Einwirkung von Oxalylchlorid auf Benzilsäure zu schließen, sollte es sich zur Herstellung von

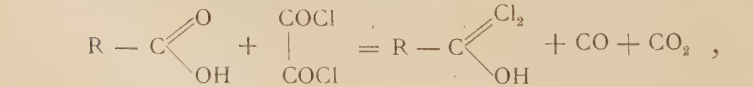
Säurechloriden [1] eignen, weil der Überschuß von Oxalylchlorid leicht zu entfernen ist. Um die Brauchbarkeit des Oxalylchlorides für diesen Zweck zu zeigen, wurde es auf Benzoesäure, Anissäure und p-Dimethylamidobenzoesäure zur Einwirkung gebracht. In allen drei Fällen entstanden glatt die entsprechenden Chloride. Die Reaktion ist so zu verstehen, daß sich zuerst die gemischten Anhydride bilden, diese aber sekundär, unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Kohlensäure in die Chloride übergehen [2], z. B. :



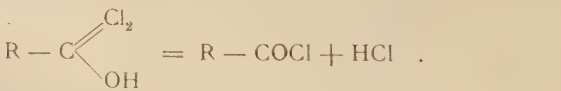
und

[1] Von Phosgen, das ähnlich gebaut ist, ist bekannt, daß man bei höherer Temperatur damit Säuren in Säurechloride umwandeln kann; vrgl. z. B. Kempf, J. pr. Ch. (2) 1, 402. Oxalylchlorid ist reaktionsfähiger.

[2] Man könnte auch annehmen, daß die Carbonylgruppe der Säuren durch Chlor ersetzt wird und sich Oxydichlorid bildet, das dann unter Salzsäureabspaltung in das Säurechlorid übergeht:



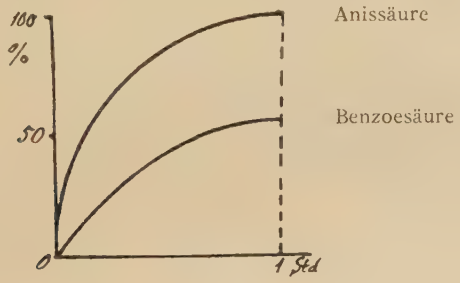
und



Diese Formulierung ist aber nicht zutreffend, weil dann die Ester der Säuren analog reagieren sollten; es wurde aber nachgewiesen, daß Benzoesäureester mit Oxalylchlorid nicht in Reaktion tritt.

Man kann also das Oxalylchlorid als Mittel zum Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor in organischen Säuren mit Vorteil verwenden.

Die Untersuchung der drei Säuren führt weiter zu dem wichtigen Ergebnis, daß durch Einführung von auxochromen Gruppen die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe erhöht wird, und zwar wirkt die p-Dimethylaminogruppe stärker als die Methoxygruppe. Bei den beiden Säuren: Benzoesäure und Anissäure ließ sich der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit dadurch nachweisen, daß die in einer Stunde abgespaltene Kohlenoxydmenge in dem oben genannten Apparate gemessen wurde. Die Kurven, die die Geschwindigkeit der Kohlenoxydabspaltung zeigen, sind für Benzoesäure und Anissäure folgende:

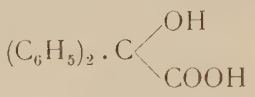


Mit p-Dimethylaminobenzoesäure wurde keine Messung ausgeführt, weil sie schon in der Kälte sehr stürmisch mit Oxalylchlorid reagiert.

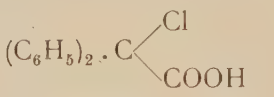
b) Die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Alkohole.

Wir haben gesehen, daß die Carboxylgruppe der Benzilsäure leicht chloriert wird. Auffallender als

dieses Resultat ist, daß auch die Hydroxylgruppe in der Benzilsäure:



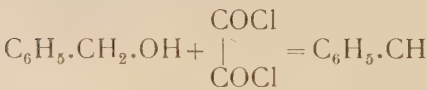
durch ein Chlor-Atom ersetzt wird:



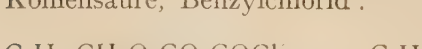
denn die alkoholische Hydroxylgruppe reagiert mit Oxalylchlorid gewöhnlich unter Bildung von Estern; die Hydroxylgruppe in der Benzilsäure wird dagegen leicht durch Chlor ausgetauscht, ohne daß sich dabei Ester bildet. Es war nun die Frage, ob diese andersartige Reaktion wohl daher komme, daß die fragliche Hydroxylgruppe der Benzilsäure eine tertiäre ist.

Zur Beantwortung dieser Frage wurden die Reaktionen von Benzylalkohol, Benzhydrol und Triphenylcarbinol mit Oxalylchlorid untersucht.

Aus Benzylalkohol und Oxalylchlorid entsteht bei Wasserbadtemperatur glatt das erwartete Benzyloxalsäurechlorid:

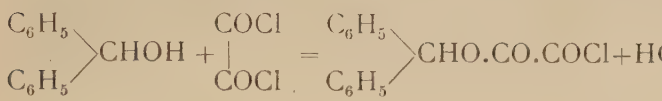


Erhitzt man dagegen im Bombenrohr auf 120–130°, so entsteht, unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Kohlensäure, Benzylchlorid:

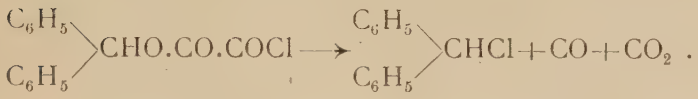


Aus Benzhydrol dagegen entsteht schon bei Wasserbadtemperatur Diphenylchlormethan. Es ist anzuneh-

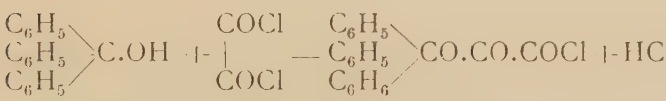
men, daß auch hier primär sich das Benzhydryloxalsäurechlorid bildet, woraus sekundär unter Kohlenoxyd- und Kohlensäureabspaltung, das Diphenylchlormethan entsteht:



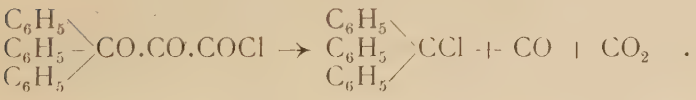
und



Das Triphenylcarbinol schließlich gibt mit Oxalylchlorid in der Kälte glatt Triphenylchlormethan. Auch hier entsteht wohl primär das Triphenylmethyloxalsäurechlorid, das sekundär, in Triphenylchlormethan übergeht:



und

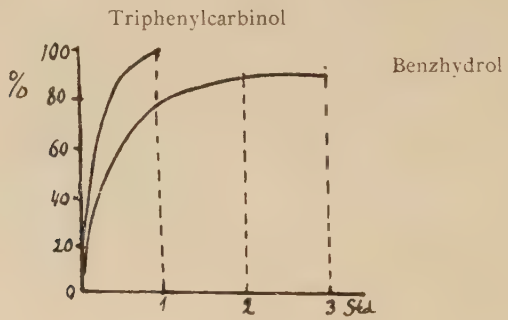


Derartige Kohlenoxydabspaltungen sind schon früher, in analogen Fällen, beobachtet worden. Anschütz, z. B. gibt an [1], daß Alkyloxalsäurechloride bei höherer Temperatur Kohlenoxyd und Kohlensäure abspalten. Er fand u. a., daß bei der Darstellung von Isobutyloxalsäurechlorid aus Dichlorglycolsäure-diiso-

[1] A. **244**, 30 (1888).

butyläther und von Amyloxalsäurechlorid aus Dichlorglycolsäure-diamyläther neben diesen auch Isobutylchlorid, bezw. Amylchlorid entsteht.

Um zu sehen, ob Phenylgruppen die Reaktionsfähigkeit erhöhen, wurde die Geschwindigkeit der Kohlenoxydabspaltung messend verfolgt. Die Kurven, die die Geschwindigkeit der Kohlenoxydabspaltung zeigen, sind für Benzhydrol und Triphenylcarbinol folgende:



Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß die tertiäre Hydroxylgruppe viel leichter durch Chlor ersetzt wird, als die sekundäre, und diese wiederum viel leichter als die primäre Hydroxylgruppe.

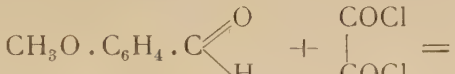
So ist auch erklärlich, daß die tertiäre Hydroxylgruppe in der Benzilsäure leicht durch ein Chlor-Atom ersetzt werden kann.

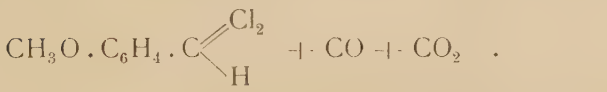
c) Einfluß der Methoxygruppe auf die Reaktionen organischer Körper mit Oxalylchlorid.

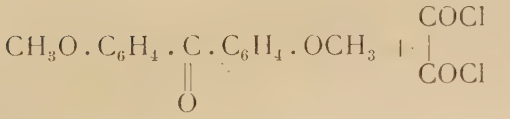
Im ersten Abschnitt des II. Teiles wurde festgestellt, wie verschieden schnell die Benzoesäure und die p-Methoxybenzoesäure (Anissäure) mit Oxalylchlorid

reagieren. Um weitere Beispiele dafür zu geben, daß die Methoxygruppe die Reaktionsfähigkeit erhöht, wurde auf eine Reihe aromatischer Aldehyde und Ketone, einmal solcher mit der Methoxygruppe und dann solcher ohne dieser, Oxalylchlorid zur Einwirkung gebracht.

Benzaldehyd und Benzophenon, die schon früher untersucht wurden, geben erst beim Erhitzen im Bombenrohr auf 150° die Chloride. Anisaldehyd und Dimethoxybenzophenon dagegen gehen mit Oxalylchlorid schon auf dem Wasserbade glatt in die Chloride über, unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Kohlensäure:

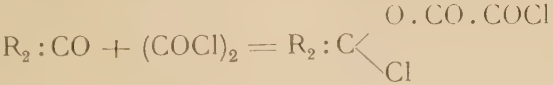






Um die verschiedene Reaktionsfähigkeit aromatischer Körper mit und ohne Methoxygruppe genauer zu vergleichen, wurde die Kohlenoxyd-Entwickelung beim Erhitzen derselben mit Oxalylchlorid verfolgt. Nimmt man an, daß bei der Reaktion:

I.

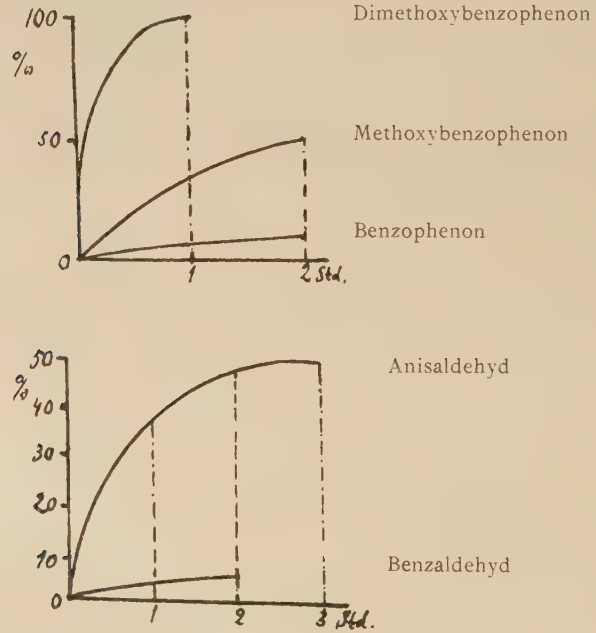


und II.

$$R_2 : C\begin{matrix}O.CO.COCl\\Cl\end{matrix} \longrightarrow R_2 : C\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + CO + CO_2 ,$$

die Zersetzung (II) im Vergleich zur Anlagerung (I) mit viel größerer Geschwindigkeit verläuft, so gäbe die abgespaltene Kohlenoxydmenge ein Maß für die Anlagerungsgeschwindigkeit.

Der Verlauf nachstehender Kurven zeigt, was für einen bedeutenden Einfluß die Methoxygruppe auf die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe hat.



Dieselbe Verstärkung der Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe, nur noch in viel größerem Maße, ist

schon früher von Staudinger[1] durch Einführung der Dimethylaminogruppe beobachtet worden. Er zeigte, daß Benzophenon viel weniger reaktionsfähig ist, als Dimethylaminobenzophenon ; ebenso ist Benzaldehyd viel weniger reaktionsfähig als Dimethylaminobenzaldehyd. Beide auxochromen Gruppen vergrößern die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe, die Dimethylaminogruppe aber viel stärker als die Methoxygruppe. Auch sonst wurde bemerkt, daß die Dimethylaminogruppe eine viel stärkere auxochrome Gruppe ist, als die Methoxygruppe, z. B. wird die Farbe viel stärker durch erstere vertieft. Die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit nach Einführung dieser Gruppen steht nach Kauffmann[2] im Zusammenhang mit der ungesättigten Natur einer Verbindung ; es müssen demnach chromogene Körper mit einer Dimethylaminogruppe oder Methoxygruppe viel ungesättigter sein, als Körper ohne diese Gruppen. Bei der Annahme, daß in den untersuchten Körpern die erhöhte Reaktionsfähigkeit auf einer Verstärkung der ungesättigten Natur der Carbonylgruppe beruhe, gibt diese Untersuchung eine Stütze für die Kauffmann'sche Theorie des Zusammenhanges zwischen Farbe und Konstitution[3].

d) **Die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Aldehyde und Ketone.**

Durch frühere Untersuchungen, sowie die des letzten Abschnittes, ist bekannt, daß man die Carbonylgruppe

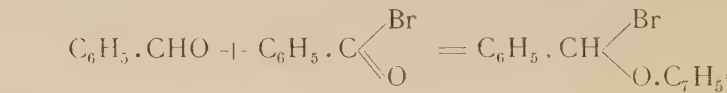
[1] B. **42,** 3485 (1910).

[2] H. Kauffmann, Die Auxochrome, Ahrens'sche Sammlung, Bd. XII.

[3] Ebenda.

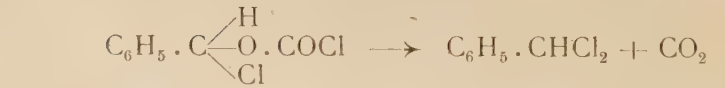
in gewissen Verbindungen leicht in die CCl_2-Gruppe überführen kann. Diese Reaktion des Oxalylchlorids ist so aufzufassen, daß sich dasselbe primär anlagert und das Anlagerungsprodukt dann Kohlenoxyd und Kohlensäure abspaltet.

Daß Aldehyde Säurechloride anlagern, ist in einer Reihe von Beispielen schon beobachtet worden. So hat Claisen [1] nachgewiesen, daß sich Benzoylbromid an Benzaldehyd in folgender Weise anlagert:



Auch das dem Oxalylchlorid nahestehende Phosgen führt Aldehyde in die entsprechenden Chloride über. So gibt Acetaldehyd mit Phosgen Äthylidenchlorid [2], Benzaldehyd + Phosgen: Benzalchlorid [3] etc. Diese Reaktionen des Phosgens sind auch so aufzufassen, daß zuerst eine Anlagerung desselben an den Aldehyd stattfindet, und daß dann das Anlagerungsprodukt, unter Abspaltung von Kohlensäure, in das Chlorid übergeht, z. B.:

und



[1] B. **14,** 2475 (1881): Z. f. Chemie 1871. 79.

[2] B. **18,** 518 (1885).

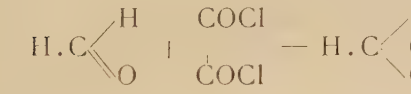
[3] Kempf, J. pr. Ch. (2), **1,** 402 Beilstein I, 546.

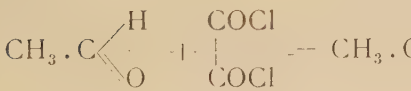
[4] Über derartige Kohlensäure-Abspaltungen vergl. Einhorn, A. **382,** 239 (1911).

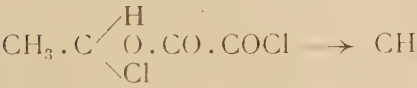
Die Ausdehnung der oben genannten Reaktion auf eine Reihe weiterer Aldehyde und Ketone war von Interesse, um die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe in verschiedenen Verbindungen kennen zu lernen.

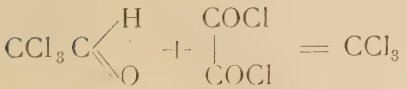
Es wurde zuerst das Verhalten der einfachen aliphatischen Aldehyde und eines Ketons: p-Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral und Aceton, untersucht.

Wenn die Reaktionen der drei Aldehyde mit Oxalylchlorid analog verliefen, wie die Reaktionen der aromatischen Aldehyde, so sollte man Methylenchlorid, Äthylidenchlorid und Pentachloräthan erhalten. Diese Produkte wurden aber bei höherer Temperatur nicht, oder nur in geringer Menge, wie das Äthylidenchlorid, gewonnen. Als Hauptreaktionsprodukte entstanden vielmehr die primären Anlagerungsprodukte: aus Formaldehyd das Chlormethyloxalsäurechlorid, aus Acetaldehyd das Chloräthyloxalsäurechlorid und aus Chloral das Tetrachloräthyloxalsäurechlorid:



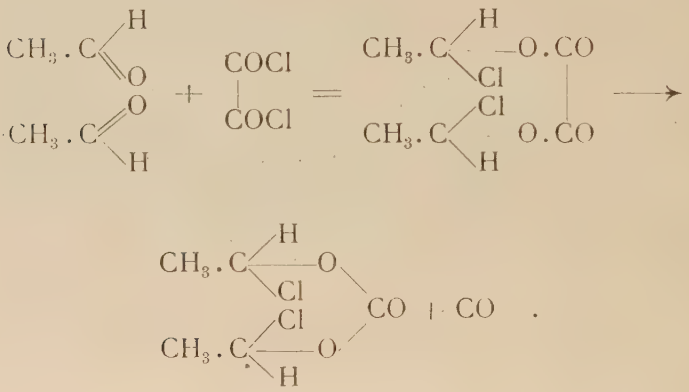






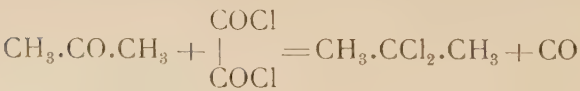
Nebenher entstehen, wenn man 2 Moleküle Aldehyd auf 1 Mol. Oxalylchlorid zur Einwirkung bringt, bei Formaldehyd der Oxalsäuredichlormethylester:

beim Acetaldehyd der Kohlensäuredichloräthylester, der aus Oxalsäureester durch Abspaltung von Kohlenoxyd entstanden ist:



Das Chloral gibt nicht den entsprechenden Ester.

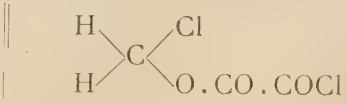
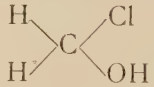
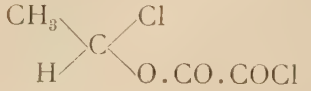
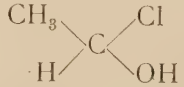
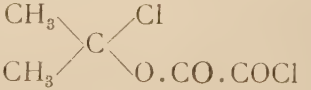
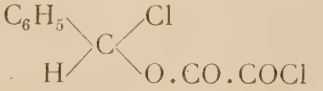
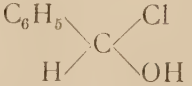
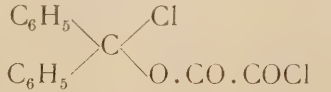
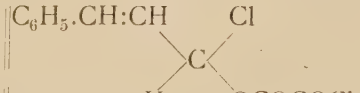
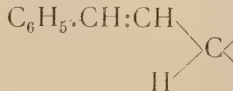
Aceton endlich reagiert mit Oxalylchlorid beim Erhitzen auf 120° unter Bildung von geringen Mengen des Acetondichlorids:



In der Hauptsache bildet sich aber ein schwarzes Harz, das wohl Kondensationsprodukte des Acetons darstellt.

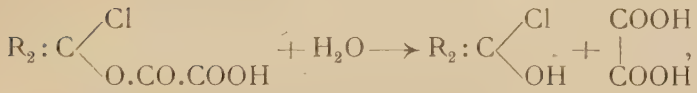
Wenn man die Reaktionen der untersuchten aliphatischen Aldehyde mit denen der aromatischen Aldehyde vergleicht, so sieht man, daß bei ersteren die primären Produkte mit Oxalylchlorid sehr beständig sind, während sie bei den letzteren nicht zu fassen sind.

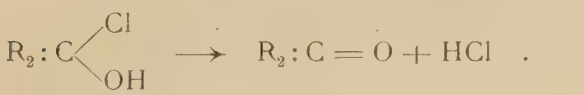
Dieses verschiedene Verhalten der aliphatischen und aromatischen Aldehyde gegenüber Oxalylchlorid ist nach den Versuchen im I. Abschnitt (Alkohole) nicht auffallend; denn die primären Anlagerungsprodukte sind als Alkyloxalsäurechloride von aliphatischen und aromatischen primären, sekundären und tertiären Alkoholen aufzufassen, und wir sahen, daß die Oxalsäurechloride am beständigsten sind bei den primären Alkoholen (aliphatischen und aromatischen), weniger beständig bei den sekundären aromatischen Alkoholen, und dagegen ganz unbeständig bei den tertiären aromatischen Alkoholen. Entsprechend wird das primäre Anlagerungsprodukt des Formaldehyds nicht zersetzt, das des Acetaldehyds nur wenig und das des Acetons vollständig; und ebenso sind die primären Produkte aus aromatischen Aldehyden und Ketonen nicht beständig, weil die Phenylgruppe die Unbeständigkeit noch erhöht.

Primäres Produkt	Beständigkeit	Alkohol		Endprodukt bei 120-130°
	beständig		(prim.)	—
	etwas weniger beständig		(sec.)	CH_3CHCl_2
	ganz unbeständ.		(tert.)	$CH_3 . CCl_2 . CH_3$
	unbeständig		(sec.)	$C_6H_5 . CHCl_2$
	unbeständig		(tert.)	$C_6H_5 . CCl_2 . C_6H_5$
	etwas weniger beständig		(sec.)	$C_6H_5.CH=CH.CHCl_2$

Die Reaktionsprodukte aus Oxalylchlorid und den aliphatischen Aldehyden sind weiter interessant als Derivate von gechlorten Alkoholen. Die Alkohole selbst sind unbekannt, man kennt nur Äther oder Ester derselben. Auch die Äther und Ester der gechlorten Alkohole sind nur zum Teil bekannt, und diese sind meistens sehr unbeständig [1].

Durch Wasser werden die beschriebenen Ester zersetzt und zwar in Oxalsäure, Salzsäure und Aldehyd [2]:





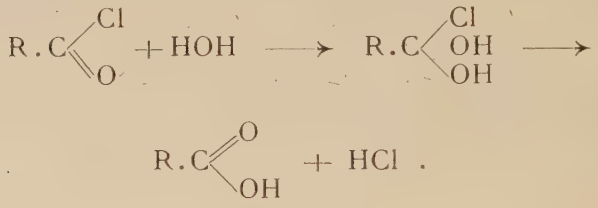
Auch der Oxalsäuredichlormethylester erleidet eine gleiche Zersetzung.

Aus diesen Reaktionen sieht man, daß eine Verbindung, bei der ein Chlor neben der Hydroxylgruppe steht, unbeständig ist, und leicht unter Salzsäure-

[1] A. **161,** 330 (1872).

[2] Auffallend ist, daß hierbei mit Wasser Oxalsäure gebildet wird, während Oxalylchlorid sich vollständig zu Kohlenoxyd und Kohlensäure zersetzt. Der Reaktionsverlauf geht demnach in oben beschriebener Weise vor sich, und es bildet sich nicht etwa zuerst Oxalsäurehalbchlorid, denn in letzterem Fall dürfte man bei der Zersetzung mit Wasser keine Oxalsäure nachweisen.

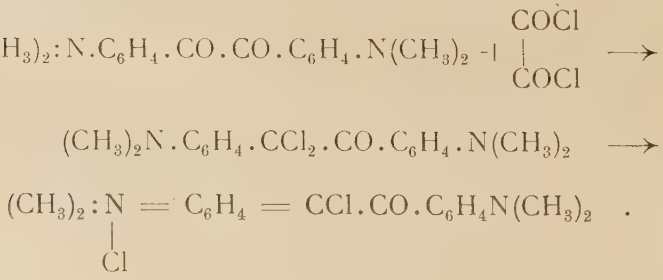
abspaltung in eine carbonylhaltige Verbindung übergeht, eine Tatsache, die man als Bestätigung für die Auffassung der Umsetzung der Säurechloride mit Wasser annehmen kann, die folgendermaßen verlaufen soll:



Als weitere Gruppe von Ketonen wurden einige α- und β-Diketone in ihrem Verhalten gegen Oxalylchlorid geprüft und zwar folgende: Benzil, Tetramethyldiaminobenzil und Benzoylaceton.

Auf Benzil wirkt Oxalylchlorid, selbst bei längerem Erhitzen auf 220°, nicht ein, es bildet sich nicht das erwartete Dichlorbenzil: $C_6H_5 . CCl_2 . CO . C_6H_5$.

Tetramethyldiaminobenzil tritt dagegen sehr leicht mit Oxalylchlorid in Reaktion, was auf den Einfluß der auxochromen Tetramethyldiaminogruppe zurückzuführen ist. Das Reaktionsprodukt konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden; es stellt ein Salz dar und ist wohl ein Umlagerungsprodukt des Tetramethyldiaminodichlorbenzils:



Das β-Diketon, Benzoylaceton, reagiert mit Oxalylchlorid äußerst leicht unter Bildung eines Chlorids. Die Reaktion kann hier so aufgefaßt werden, daß die Ketogruppe des Diketons in der Enolform mit Oxalylchlorid reagiert ; in diesem Falle hätte man hier die Umsetzung eines tertiären Alkohols, und die tertiäre Hydroxylgruppe reagiert ja, nach den Erfahrungen, die in Abschnitt II (Alkohole) niedergelegt sind, sehr leicht :

a) $C_6H_5.C(OH) = CH.CO.CH_3 + \begin{matrix} COCl \\ | \\ COCl \end{matrix}$

$$C_6H_5.C(O.CO.COCl) = CH.CO.CH_3 + HCl \ ,$$

b) $C_6H_5.C(O.CO.COCl) = CH.CO.CH_3 \rightarrow$

$$C_6H_5.C(Cl) = CH.CO.CH_3 + CO + CO_2 \ ^1.$$

Ein Körper, dessen Verhalten gegenüber Oxalylchlorid von besonderem Interesse war, ist das Chinon. Wenn seine Carbonylgruppe wie die des Dibenzalace-

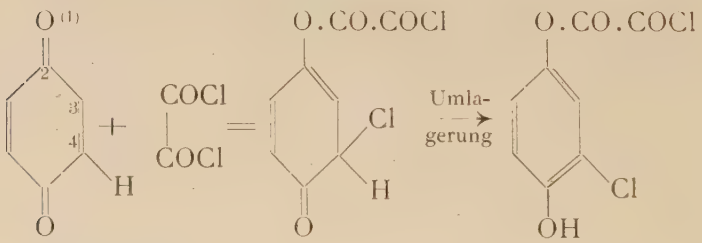
[1] Die Konstitution dieses Chlorides ist nicht aufgeklärt ; es könnte auch folgendes Chlorid entstanden sein :

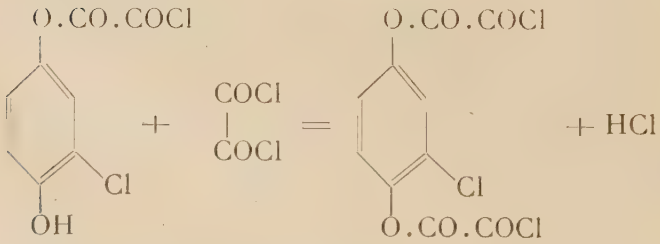
$$C_6H_5.CO.CH = C(Cl).CH_3 \ .$$

Wahrscheinlich ist jedoch die obige Formulierung richtig, da anzunehmen ist, daß die Phenylgruppe eine Enolisierung im Sinne der ersteren Formel bewirkt hat.

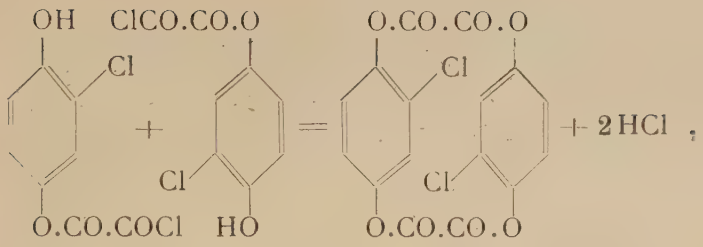
tons reagierte[1], so sollte aus dem Chinon das Ketochlorid sich bilden,

dessen Chloratome zu interessanten Reaktionen befähigt sein konnten. Chinon reagiert im Vergleich zu Dibenzalaceton auffallend schwer mit Oxalylchlorid, die Reaktion tritt erst beim Erhitzen im Bombenrohr auf 130° ein. Das Ketochlorid wurde nicht erhalten, sondern Produkte, die sich vom Chlorhydrochinon ableiten, nämlich das Chlorhydrochinonoxalsäurechlorid und ein Oxalsäurechlorhydrochinonester:





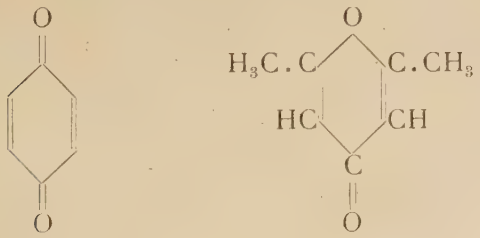
[1] Gegen Diphenylketen ist Chinon in ähnlicher Weise reaktionsfähig wie Dibenzalaceton. Bereza, Diss. Karlsruhe, 1910.



Die Bildung des primären Umlagerungsproduktes kann auf zweierlei Weise erklärt werden: einmal kann sich Oxalylchlorid in 1,4-Stellung an Chinon anlagern [1] und dieses Produkt sich umlagern, oder zweitens, und diese Annahme ist wahrscheinlicher, lagert sich Salzsäure, von der Oxalylchlorid nie frei ist, an Chinon unter Bildung von Chlorhydrochinon an, und dieses reagiert weiter mit Oxalylchlorid unter Bildung des genannten Produktes. Für diese zweite Annahme spricht die Tatsache, daß Chlorhydrochinon mit Oxalylchlorid unter Bildung derselben Körper reagiert.

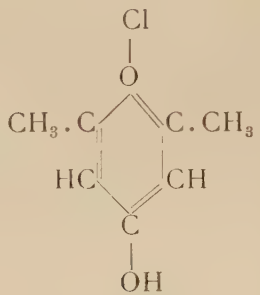
Von substituierten Chinonen wurde das Chloranil geprüft, das aber mit Oxalylchlorid selbst bei tagelangem Erhitzen auf 180° nicht reagierte.

Ein Produkt, das dem Chinon sehr ähnlich gebaut ist, ist das Dimethylpyron.

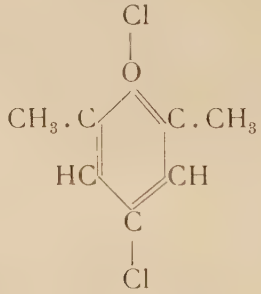


[1] Wie beim Chinon eine derartige Addition in der oben (S. 36) als 1.4 bezeichneten Stellung zu stande kommen kann, hat Thiele gezeigt. A. **306,** 134 (1899).

Es reagiert mit Oxalylchlorid sehr energisch, viel energischer als Chinon; es konnten aber daraus keine krystallisierten Produkte erhalten werden. Primär entsteht infolge Anlagerung von Salzsäure salzsaures Dimethylpyron, das, nach Baeyer's Versuchen, so zu formulieren ist[1]:



Die tertiäre Hydroxylgruppe des salzsauren Dimethylpyrons könnte weiter in Reaktion treten und durch Chlor ersetzt werden:



und dieses Produkt gibt vielleicht zur Harzbildung Anlaß.

Es sei zum Schlusse noch erwähnt, daß bei diesen letzten Untersuchungen auch der Gedanke leitete, den Einfluß von Substituenten auf die Reaktionen des Car-

[1] B. **43**, 2339 (1910).

bonyls mit Oxalylchlorid kennen zu lernen. In der letzten Zeit ist von Staudinger und Kon[1] eine große Reihe von carbonylhaltigen Körpern in ihrem Verhalten gegen Diphenylketen geprüft und dabei festgestellt worden, daß die Chinone und ungesättigten Ketone sehr leicht mit Diphenylketen reagieren. Beim Dibenzalaceton[2] ist schon früher ermittelt worden, daß es auch mit Oxalylchlorid leicht in Reaktion tritt. Die Reaktionsträgheit der Carbonylgruppe im Chinon gegenüber Oxalylchlorid ist dagegen unerwartet; das Verhalten des Chloranils gegen Oxalylchlorid ist aber nicht auffallend, weil es auch mit Diphenylketen nicht reagiert und auch sonst eine weniger reaktionsfähige Carbonylgruppe besitzt als das Chinon[3].

Weiter war festgestellt worden, daß von den aliphatischen Aldehyden das Choral leichter mit Diphenylketen reagiert als die chlorfreien Aldehyde; gegenüber Oxalylchlorid aber ist das Choral viel weniger reaktionsfähig als der Acetaldehyd. Schließlich reagiert Benzil viel leichter mit Diphenylketen als Benzophenon, während das Benzil im Gegensatz zum Benzophenon mit Oxalylchlorid sich nicht umsetzt.

Aus diesen vergleichenden Versuchen sieht man, daß die Erfahrung über den Einfluß der Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit der Körper nicht verallgemeinert werden kann. Übereinstimmend ist nur der Einfluß der auxochromen Gruppen, durch deren Einführung aromatische Aldehyde und Ketone sowohl gegen Diphenylketen wie auch gegen Oxalylchlorid reaktionsfähiger werden.

[1] A. **384,** 38 (1911).
[2] Staudinger, B. **42,** 3974 (1909).
[3] Bereza, Dissertation, Karlsruhe, 1910.

e) Die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Körper mit Doppelbindungen.

Nachdem das Verhalten einer Reihe carbonylhaltiger Verbindungen gegenüber Oxalylchlorid untersucht worden war, erschien es noch wünschenswert zu wissen, wie sich Körper mit anderen Doppelbindungen gegenüber Oxalylchlorid verhalten. Von solchen wurden die Körper mit den Doppelbindungen C = C, C = S, C = N, C = O,[1] N = N und N = O geprüft.

Auch hier lag eine Reihe Versuche über die Reaktionen von Körpern mit verschiedenen Doppelbindungen gegen Diphenylketen vor, und zwar waren folgende in gleicher Weise durch Phenyl substituierte Verbindungen geprüft worden:

I. (C_6H_5) : C = CH_2.
II. $(C_6H_5)_2$: C = O.
III. $(C_6H_5)_2$: C = S.
IV. $(C_6H_5)_2$: C = N . C_6H_5.
V. C_6H_5 . N = N . C_6H_5.
IV. C_6H_5 . N = O.

Dabei hat sich ergeben, daß Körper mit einer schwachen chromophoren Gruppe, wie mit C = C und C = O, also die Körper I und II, schwer mit Diphenylketen reagieren, daß dieselben also relativ gesättigt sind; dagegen reagieren die anderen Körper (III-VI) mit Diphenylketen mehr oder weniger leicht, sie sind also mehr oder weniger ungesättigt. Diese Tatsache hat zu der Vermutung geführt, daß zwischen

[1] Über die schon bekannten Reaktionen von carbonylhaltigen Körpern mit Oxalylchlorid vergl., S. 27 ff.

der Farbe der Körper und der ungesättigten Natur derselben ein Zusammenhang besteht und zwar der, daß die gefärbten Körper eine stärker ungesättigte chromophore Gruppe besitzen, als wie die farblosen. Es war deshalb wichtig und interessant zu wissen, ob die gefärbten Körper mit Oxalylchlorid leichter reagieren, als die gesättigten bezw. farblosen. Es wurden deshalb auch alle oben genannten Körper mit Oxalylchlorid in Reaktion gebracht. Dabei reagierten leicht die Schiff'schen Basen und ebenso Nitrosobenzol, dagegen reagierten nicht Azobenzol und Thiobenzophenon. Von den ungefärbten Körpern reagiert Diphenyläthylen nicht, während Benzophenon mit Oxalylchlorid schwer reagiert. Daher besteht hier kein einfacher Zusammenhang zwischen der Farbe der Körper und ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber Oxalylchlorid; allerdings verläuft die Reaktion mit Oxalylchlorid nicht in so einfacher Weise wie mit Diphenylketen.

Während das einfache asymmetrische Diphenyläthylen mit Oxalylchlorid nicht in Reaktion tritt, reagiert Diphenylketen mit demselben leicht. Es ist allgemein der Fall, daß die Äthylendoppelbindung im as.-Diphenyläthylen schwerer reagiert als im Diphenylketen. Als Reaktionsprodukt erhält man Diphenylmalonsäurechlorid:

$$(C_6H_5)_2 : C = CO + \begin{matrix} COCl \\ | \\ COCl \end{matrix} =$$

$$(C_6H_5)_2 : C \begin{matrix} - COCl \\ | \\ CO \,.\, COCl \end{matrix} \longrightarrow (C_6H_5)_2 : C \begin{matrix} - COCl \\ | \\ COCl \end{matrix} + CO \,,$$

das durch Überführung in den Methylester und das Anilid charakterisiert wurde.

Die Bildung des Chlorids ist so zu verstehen, daß sich Oxalylchlorid an die Äthylendoppelbindung anlagert, und daß dann das primäre Produkt unter Abspaltung von Kohlenoxyd in Diphenylmalonylchlorid übergeht [1]. Die Anlagerung des Oxalylchlorids an die Ketengruppe erfolgt im umgekehrten Sinne wie an die Carbonylgruppe; wenn sie in gleicher Richtung erfolgt wäre, so hätte man das Diphenylchloressigsäurechlorid nach folgender Gleichung erhalten müssen.

$$(C_6H_5)_2 : C = CO + \begin{vmatrix} COCl \\ | \\ COCl \end{vmatrix} =$$

$$(C_6H_5)_2 : C \begin{vmatrix} — CO \\ | \\ Cl \quad CO.COCl \end{vmatrix} \longrightarrow (C_6H_5)_2 : C \begin{vmatrix} — COCl \\ | \\ Cl \end{vmatrix} + 2CO$$

$$(C_6H_6)_2 : C = O + \begin{vmatrix} COCl \\ | \\ COCl \end{vmatrix} =$$

$$(C_6H_5)_2 : C \begin{vmatrix} — O \\ | \\ Cl \quad CO.COCl \end{vmatrix} \longrightarrow (C_6H_5)_2 : C : Cl_2 + CO + CO_2 \ .$$

Daß sich Diphenylketen in der Art der Anlagerung umgekehrt verhält wie andere carbonylhaltige Körper (z. B. Ketone), wurde schon früher allgemein beobachtet [2]. So lagert es Anilin folgenderweise an:

[1] Dies Resultat gab Veranlassung zu prüfen, ob auch Phosgen sich an Diphenylketen anlagert. Dies ist auch tatsächlich der Fall, es bildet sich auch das Diphenylmalonylchlorid. Die Reaktion ist aber beim Phosgen viel träger als beim Oxalylchlorid.

[2] Z. B. Staudinger, A. **356,** 81 (1907).

$$(C_6H_5)_2 : C = CO + C_6H_5 . NH_2 =$$

$$(C_6H_5)_2 : \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle NH . C_6H_5}{\underset{|}{CO}}$$

während Benzophenon Anilin, wie folgt, anlagert :

$$(C_6H_5)_2 : C = O + C_6H_5 . NH_2 =$$

$$(C_6H_5)_2 . \underset{\displaystyle NH . C_6H_5}{\underset{|}{C}} - OH \longrightarrow (C_6H_5)_2 : C = N . C_6H_5 + H_2O .$$

Den Ketenen stehen nach ihrer Zusammensetzung die Isocyanate sehr nahe. In der Tat wirkt auch Oxalylchlorid auf Phenylisocyanat ähnlich ein wie auf Diphenylketen, und es entsteht das Phenylimidodicarbonsäurechlorid [1] :

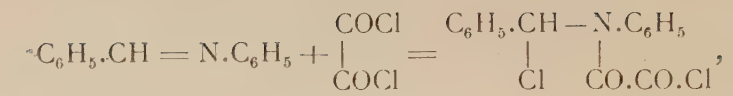
$$C_6H_5 . N = CO + \begin{matrix} COCl \\ | \\ COCl \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 . N - COCl \\ | \\ COCl \end{matrix} .$$

Allgemein beobachtet man, daß das farblose Phenylisocyanat schwerer reagiert als das gefärbte Diphenylketen [2], und auch Oxalylchlorid wirkt auf Phenylisocyanat schwerer ein, als auf Diphenylketen.

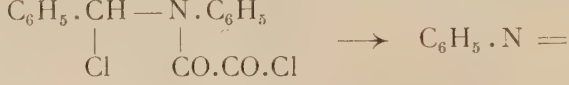
Wenn die Anlagerung von Oxalylchlorid an die C = N-Doppelbindung in den Schiff'schen Basen analog verlief, wie die Reaktionen des Oxalylchlorids mit carbonylhaltigen Verbindungen, so müßte man z. B. aus Benzylidenanilin und Oxalylchlorid folgendes Produkt, das Chlorbenzyl-phenyl-oxaminsäurechlorid, bekommen :

[1] Phosgen reagiert nicht mit Phenylisocyanat.

[2] Diphenylketen ist z. B. autoxydabel, Phenylisocyanat nicht.

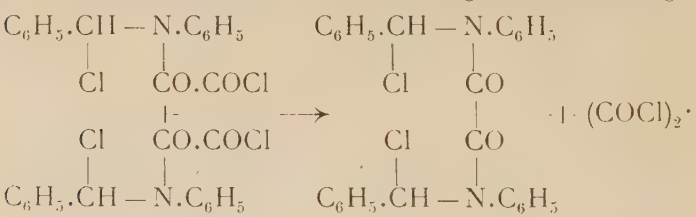


welches weiter unter Kohlenoxyd- und Phenylisocyanat-Abspaltung Benzalchlorid geben müßte:

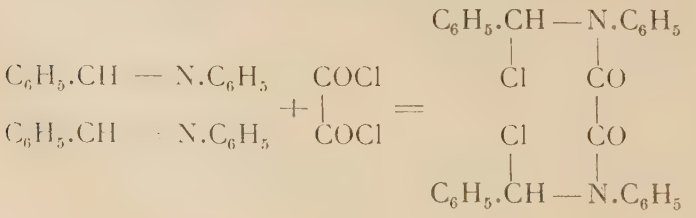


In der Tat ist das primäre Produkt beim Erhitzen von 1 Mol. Oxalylchlorid mit 1 Mol. Benzylidenanilin auch erhalten worden.

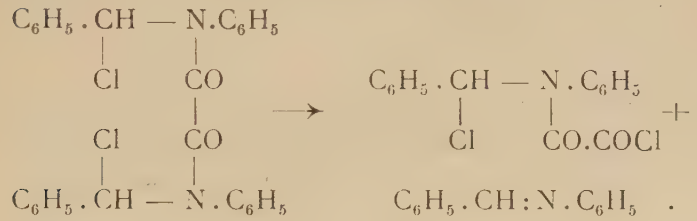
Erhitzt man nun das Chlorbenzylphenyloxaminsäurechlorid auf höhere Temperatur, um es zu zersetzten, so geht es, unter Abspaltung von Oxalylchlorid, in ein zweites Produkt über, nach folgender Gleichung:



Letzteres, das Oxalsäurechlorbenzylanilid, kann auch auf einfachere Weise erhalten werden, indem man auf 2 Mol. Benzylidenanilin 1 Mol. Oxalylchlorid einwirken läßt:



Erhitzt man das Oxalsäurechlorbenzylanilid auf höhere Temperatur, so spaltet es in geringer Menge Phenylisocyanat ab. Die Bildung von Phenylisocyanat ist wohl so zu erklären, daß primär eine Spaltung in Chlorbenzylphenyloxaminsäurechlorid und Benzylidenanilin stattfindet [1], und daß dann ersteres in der oben formulierten Weise zersetzt wird:



Gegen Wasser sind beide Körper sehr empfindlich und zersetzen sich damit in Oxanilid, Benzaldehyd und Salzsäure.

Das Produkt aus Benzophenonphenylimid und Oxalylchlorid ist so unbeständig, daß es nicht isoliert werden konnte, sondern nur die Zerfallsprodukte: salzsaures Anilin, Benzophenon und Oxanilid.

Wie schon erwähnt, reagiert Thiobenzophenon nicht mit Oxalylchlorid. Läßt man dagegen Oxalylchlorid auf Tetramethyldiaminothiobenzophenon einwirken, so tritt sofort in der Kälte Reaktion ein: es bildet sich quantitativ das Tetramethyldiaminothiobenzophenonchlorid, unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlenoxyd und Kohlenoxysulfid. Hier ist die erhöhte Reaktionsfähigkeit gegenüber Oxalylchlorid wohl ebenso wie beim Tetramethyldiaminobenzil und

[1] Beim Zimtaldehyd-Anlagerungsprodukt findet die gleiche Spaltung statt; vergl. B. **42**, 3967 (1909).

beim Michler'schen Keton[1] durch Anwesenheit der Tetramethyldiaminogruppe bedingt:

$$(CH_3)_2.N.C_6H_4.CS.C_6H_4.N(CH_3)_2 + \begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} =$$

$$(CH_3)_2.N-\underset{\displaystyle Cl}{C_6H_4}=CCl.C_6H_4.N(CH_3)_2 + CO + COS\,.$$

Beim Nitrosobenzol sollte man erwarten, daß seine N = O-Gruppe mit Oxalylchlorid in gleicher Weise reagiert, wie die Carbonylgruppe und sich folgendes primäres Additionsprodukt bildet[2]:

$$C_6H_5.N-\underset{\displaystyle Cl}{O.CO.COCl}$$

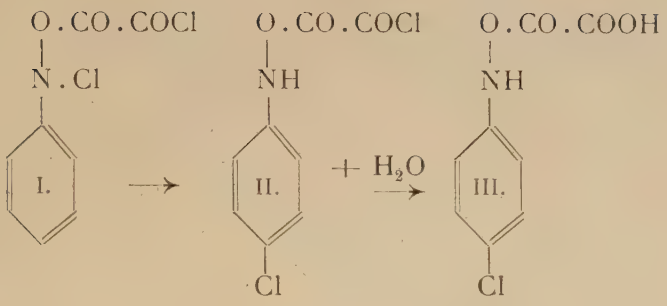
, analog zu

$$(C_6H_5)_2:C-\underset{\displaystyle Cl}{O.CO.COCl}\,.$$

Ersteres Produkt sollte als Derivat des Chlorstickstoffs unbeständig sein und sich in die im Kern substituierte aromatische Verbindung des Schemas II umlagern, welche mit Wasser in die Chlorhydroxylaminoxalsäure (III) übergehen sollte:

[1] Staudinger, B. **42,** 3970 (1909).

[2] Daß die Nitrosogruppe in gleicher Weise reagieren kann wie die Carbonylgruppe, ist schon öfter beobachtet worden. Vergl. Staudinger und Jelagin, B. **44,** 365 (1911).



Die Reaktion könnte aber dadurch komplizierter werden, daß das Nitrosobenzol primär mit Salzsäure (von der Oxalylchlorid nie frei ist) reagieren könnte [1], und sekundär könnte dann das Produkt mit Oxalylchlorid in Reaktion treten. Die letzte Annahme ist sehr wahrscheinlich, weil die Reaktion in Gegenwart von Salzsäure viel schneller und energischer verläuft. — Aus dem primären Reaktionsprodukt läßt sich eine gut krystallisierte Säure erhalten, die indessen nicht die oben angenommene Zusammensetzung besitzt. Die Reaktion wurde wegen ihrer Kompliziertheit nicht weiter verfolgt.

Schließlich seien noch Versuche erwähnt, die die Verwendung von Oxalylchlorid zur Friedel-Crafts'schen Reaktion betreffen.

Es ist beobachtet worden [2], daß Oxalylchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid derart reagiert, daß Benzoylchlorid, bezw. Benzophenon entsteht:

[1] Bamberger, Chem. Zentralbl. **1899**, I, 618.
[2] Staudinger, B. **41**, 3561 (1908).

$$C_6H_5.H + \begin{matrix}COCl\\|\\COCl\end{matrix} = C_6H_5.COCl + HCl + CO\ .$$

$$2C_6H_5.H + \begin{matrix}COCl\\|\\COCl\end{matrix} = C_6H_5.CO.C_6H_5 + 2HCl + CO\ ^{1}.$$

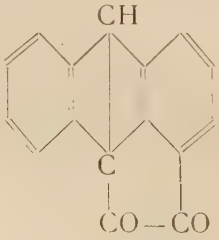
und es wurde daraus der Schluß gezogen, daß man die aromatischen Säurechloride und Ketone so bequemer herstellen kann, als mit Phosgen. Dies ist aber nicht allgemein der Fall.

Nimmt man statt des Benzols das reaktionsfähigere Anisol, so bildet sich daraus mit Oxalylchlorid das Diketon, Anisil:

$$2C_6H_5.OCH_3 + \begin{matrix}COCl\\|\\COCl\end{matrix} =$$

$$CH_3O.C_6H_4.CO.CO.C_6H_4.OCH_3 + 2HCl\ .$$

Mittlerweile ist auch von C. Liebermann beobachtet worden, daß Anthracen [2] und p,p′-Ditolyl [3] mit Oxalylchlorid unter Bildung von Diketonen reagieren, und zwar gibt ersteres das Aceanthrachinon:

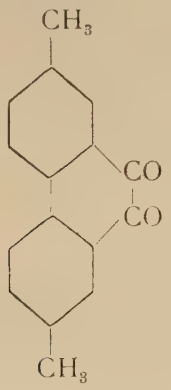


[1] Phosgen gibt mit Benzol ebenfalls Benzophenon, bezw. Benzoylchlorid, Beilstein, III. Aufl. I, 546.

[2] B. **44,** 204 und 856 (1911).

B. **44,** 1453 (1911).

während der zweite Kohlenwasserstoff p,p'-Dimethyl-phenanthrenchinon gibt :



Daraus ist zu schließen, daß es wesentlich von der Reaktionsfähigkeit der aromatischen Verbindung abhängt, ob man ein Keton oder ein Diketon erhält.

Allgemein wird man immer zu einem Diketon gelangen, wenn das Oxalylchlorid mit der aromatischen Verbindung schneller in Reaktion tritt, als das Aluminiumchlorid Kohlenoxyd aus ihm abspaltet.

Es wurde deshalb versucht, ob man durch Anwendung eines hohen Kohlenoxyd-Druckes die Abspaltung von Kohlenoxyd zurückdrängen könnte derart, daß man in allen Fällen Diketon erhielte ; und zwar wurde auch Benzol unter einem Kohlenoxyd-Druck von über 100 Atmosphären mit Oxalylchlorid zu kondensieren versucht, aber es wurde dabei kein Benzil, sondern nur schmierige Produkte erhalten. Allerdings zeigten wiederum andere Versuche, daß sich Benzil durch Aluminiumchlorid zersetzt.

EXPERIMENTELLER TEIL.

A. Anisilsäure.

Darstellung der Anisilsäure.

Die Anisilsäure wurde im allgemeinen nach dem Verfahren von Bösler [1] hergestellt; nur wurde erstens die Darstellung von Anisoin etwas modifiziert, indem Anisaldehyd, Alkohol und Cyankalium (letzteres in doppelter Menge als angegeben angewandt) in der Kälte zusammengebracht und dann 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurden. Um Autoxydation des Aldehyds zu vermeiden, wurde der Versuch im Wasserstoffstrome ausgeführt. Die Ausbeute an Anisoin betrug 62,0 % [2]. Zweitens wurde die Kalischmelze nach einem etwas abgeänderten Verfahren ausgeführt; es wurde viel weniger Kali angewandt als sonst und die Schmelze wurde bei niederer Temperatur vorgenommen. — Es wurden auf je 1 g Anisil 2 g Ätzkali und 1 g Wasser angewandt. Zu der auf 120° erhitzten Kalischmelze wurde dann sehr langsam, portionsweise, das trockene Anisil hinzugefügt, sodaß die Temperatur anfangs nicht

[1] B. **14**, 326 (1881).

[2] Nach der Original-Vorschrift Böslers konnte ich das Anisoin nur in einer Ausbeute von 30 %, nicht, wie er angibt, von 60 % erhalten.

über 125–126° stieg. Bei stetem Umrühren ließ man zum Schluß die Temperatur 135–140° erreichen. Es wurde solange gerührt, bis die Schmelze zu einer braunen Masse erstarrte. Nachdem diese etwas abgekühlt war, wurde sie mit heißem Wasser versetzt und mit konzentrierter Salzsäure genau neutralisiert; nachher wurde von den geringen Mengen von ausgeschiedenen Schmieren abfiltriert. Die neutrale Lösung wurde vorsichtig mit Salzsäure angesäuert, worauf Anisilsäure als weißes Pulver ausfiel. Sie wurde abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Schmelzpunkt 162°. Ausbeute 82 % des angewandten Anisils.

Anisilsäure + Phosphorpentachlorid.

1. Versuch ohne Lösungsmittel.

Zu 16 g Phosphorpentachlorid (theoretisch 11,6 g) wurden 8 g Anisilsäure zugegeben. Es trat heftige Reaktion ein unter Entwickelung von Chlorwasserstoff. Dann, nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, wurde das rotviolette flüssige Produkt auf zerstoßenes Eis gegossen [1], um das gebildete Phosphoroxychlorid und überschüssiges Phosphorpentachlorid zu zerstören. Das flüssige Produkt wird beim Umrühren im Eise allmählich fest und bildet eine graue, spröde Masse. Dieselbe wurde abfiltriert und in Äther gelöst. Aus der Lösung scheidet sich nach einigem Stehen ein grauweißes Pulver aus, das chlorfrei ist. Es wurde nochmals aus absolutem Äther und dann aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schneeweiße Nadeln vom Schmelzpunkt 144°. Nach der Analyse liegt Dimethoxybenzophenon vor.

[1] Das Diphenylchloressigsäurechlorid ist gegen Wasser sehr beständig, und wird so gewonnen.

Analyse :

I. 0,1834 g Substanz gaben 0,4996 g CO_2 und 0,1017 g H_2O.
II. 0,1225 g Substanz gaben 0,3340 g CO_2 und 0,0653 g H_2O.

Berechnet für : $C_{15}H_{14}O_3$:
74,38 % C ; 5,79 % H.

Gefunden : I. 74,29 % C ; 6,20 % H.
II. 74,37 % C ; 5,96 % H.

2. Versuch in ätherischer Lösung.

Um die Zersetzung des Chlorides zu vermeiden, wurde bei Gegenwart von Lösungsmitteln gearbeitet. 10 g Anisilsäure wurden in 50 ccm absolutem Äther gelöst und zu 20 g Phosphorpentachlorid zugegeben. Dann wurde 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und das flüssige Produkt von den ungelösten Schmieren, die Phosphorverbindungen darstellen, abgegossen ; hierauf wurden Äther, Salzsäure und Phosphoroxychlorid durch Abdunstenlassen im Vakuum entfernt und die flüssige Masse in Petroläther gelöst. Es krystallisierte aber nichts aus, sondern nach jedesmaligem Abgießen und Stehenlassen fielen rotbraune Schmieren aus, die mit Wasser Anisilsäure und Dimethoxybenzophenon gaben.

3. Versuch in Petrolätherlösung.

10 g Anisilsäure wurden in 50 ccm Petroläther gelöst und zu 20 g Phosphorpentachlorid hinzugefügt. Auch hier ist die Reaktion heftig. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade löst sich ein großer Teil des Produktes. Aus der Lösung wurde aber auch hier kein krystalli-

sierter Körper erhalten, und es fielen immer dieselben rotbraunen phosphorhaltigen schmierigen Produkte aus, die mit Wasser ebenfalls in Anisilsäure und Dimethoxybenzophenon übergeführt wurden.

Deshalb wurden die Versuche mit Phosphorpentachlorid aufgegeben und solche mit Oxalylchlorid aufgenommen; und zwar wurde zuerst Benzilsäure mit Oxalylchlorid reagieren gelassen, um zu sehen, wie vermutlich auch die Anisilsäure mit Oxalylchlorid reagieren würde.

Benzilsäure + Oxalylchlorid.

1. Erhitzen auf dem Wasserbade.

10 g Benzilsäure wurden mit 20 g Oxalylchlorid 3 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde dann auf Eis gegossen und der fest gewordene Körper mit Petroläther gekocht, um das eventuell gebildete Diphenylchloressigsäurechlorid zu lösen. Nur wenig löste sich in Petroläther, und aus dieser Lösung fielen selbst nach mehrwöchigem Stehen keine Krystalle aus. Der in Petroläther unlösliche weißgraue Rückstand wurde in Äther gelöst. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieben weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 128–129°. Sie bestanden aus Diphenylchloressigsäureanhydrid (S. 54).

Bei einem Versuche, der in Petrolätherlösung vorgenommen wurde, konnte ebenfalls kein Chlorid erhalten werden, sondern nur Anhydrid.

2. Erhitzen im Bombenrohr.

5 g Benzilsäure wurden mit 7 g Oxalylchlorid in einem Bombenrohr 4 Stunden auf 140–150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige Oxalyl-

chlorid abgesaugt und der dunkle Rückstand mit Petroläther versetzt, worin sich die Hauptmenge, außer etwas Schmieren, löste. Aus der Lösung fiel nach einigem Stehen Diphenylchloressigsäurechlorid in grauweißen Krystallen vom Schmelzpunkt 46–47° aus.

Darstellung von Diphenylchloressigsäureanhydrid aus Diphenylchloressigsäurechlorid + Pyridin.

Um das aus Benzilsäure und Oxalylchlorid erhaltene Anhydrid zu identifizieren, wurde das Diphenylchloressigsäureanhydrid aus Diphenylchloressigsäurechlorid und Pyridin hergestellt [1]. 13 g Diphenylchloressigsäurechlorid wurden mit 50 g Pyridin + 50 ccm Wasser im Scheidetrichter solange geschüttelt, bis ein Niederschlag entstand (ca. 15 Minuten), dann wurde zur Entfernung des überschüssigen Pyridins mit 20 ccm Salzsäure gewaschen, filtriert und mit Wasser nachgewaschen. Der Rückstand, das Diphenylchloressigsäureanhydrid, wurde aus Essigester umkrystallisiert. Weiße Krystalle vom richtigen Schmelzpunkt 128,5 bis 129°, was von der Identität beider Produkte zeugt.

Anisilsäure + Oxalylchlorid.

1. Versuch ohne Lösungsmittel.

10 g Anisilsäure wurden mit 20 g Oxalylchlorid (statt 10 g) versetzt. Schon in der Kälte ist die Reaktion sehr heftig und es entwickelt sich Salzsäure. Durch 6-stündiges Kochen auf dem Wasserbade wurde die Reaktion zu Ende geführt. Das überschüssige Oxalylchlorid wurde abgesaugt und der Rückstand mit Petrol-

[1] Wedekind, B. **34**, 2070 (1901).

äther gekocht, worin sich aber nur ein geringer Teil löste, aus dem nur Schmieren ausfielen. Diese gaben mit Wasser unveränderte Anisilsäure zurück. Der in Petroläther unlösliche Rückstand enthält nach dem Zersetzen mit Wasser ein Gemisch von Anisilsäure und Dimethoxybenzophenon (Schmelzpunkt 142–143°).

2. Versuch in ätherischer Lösung.

Der Ersatz der Hydroxylgruppe in der Anisilsäure durch Chlor erfolgt sehr leicht in ätherischer Lösung; es zeigt sich wieder deutlich der Unterschied zwischen Körpern mit der Methoxygruppe und solchen ohne diese. Kocht man 1 Mol. Anisilsäure mit 2 ½ Mol. Oxalylchlorid in der zehnfachen Menge absolutem Äther mehrere Stunden auf dem Wasserbade, so löst sich die Anisilsäure auf. Bei Zutritt von Feuchtigkeit färbt sich die farblose Lösung rot. Beim Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum bleibt, wohl infolge der Empfindlichkeit des Reaktionsproduktes, ein schmieriger roter Rückstand. Durch Auflösen dieses Produktes in Petroläther konnte kein krystallisierter Körper gewonnen werden, sondern immer nur rotbraune Schmieren.

Durch Zusatz von Wasser erhält man auch hier Anisilsäure und Dimethoxybenzophenon — letzteres allerdings in geringer Menge.

3. Versuch im Bombenrohr.

Schließlich wurde ein Versuch im Bombenrohr gemacht, es wurde auf 120° erhitzt. Nach Absaugen des überschüssigen Oxalylchlorids blieb ein dunkles Öl zurück, das mit Wasser ebenfalls Anisilsäure und Dimethoxybenzophenon gab.

Versuche zur Darstellung von Dimethoxydiphenylketen.

Läßt man auf die ätherische Lösung des rohen Chlorides, das nach Versuch 2 (Seite 55) erhalten wurde, Zink einwirken, so tritt heftige Reaktion ein, und es entstehen tiefrote Lösungen. Auf Zusatz von Wasser wird die Lösung entfärbt, und der ätherischen Lösung kann mit Soda Dimethoxydiphenylessigsäure (Schmelzpunkt 110°) entzogen werden, ein Zeichen, daß sich das Keten gebildet hatte.

Es wurde anfangs angenommen, daß die Farbe vom Keten herrührt; dies ist aber nicht der Fall, die Farbe rührt vielmehr von einer Verbindung des Chlorzinks, entweder mit dem Chlorid des Dimethoxybenzophenons oder der Anisilsäure her. Versetzt man nämlich die ätherische Lösung des Dimethoxybenzophenonchlorids bezw. des roten Dimethoxydiphenylchloressigsäurechlorids mit einer ätherischen Chlorzink-Lösung, so erhält man eine tiefrote Lösung, die eine komplexe Verbindung enthält.

Schüttelt man die ätherische Lösung des roten Chlorides mit Quecksilber, so färbt sich dieses nach einem Tage gelb, ein Zeichen, daß das Keten nicht tief gefärbt ist. Nach längerem Schütteln und nachherigem Versetzen der Lösung mit Wasser erhält man Dimethoxydiphenylessigsäure. Es hat sich hier also Keten gebildet, doch wurde von seiner Reindarstellung abgesehen, da kein reines Chlorid dargestellt werden konnte.

Versuche der Reduktion von Anisilsäure.

1. Reduktion mit Jodwasserstoff [1].

14,4 g Anisilsäure (= 2 Mol.) wurde in 50 ccm Eisessig gelöst und mit einer Mischung von 3,1 g Phosphor (= 1 Mol.) und 1,5 g Jod (= $^1/_4$ Mol.) mehrere Stunden gekocht. Die Anisilsäure zersetzte sich dabei, und beim Eindampfen der Lösung blieb ein braunes, schmieriges Produkt zurück, aus dem sich nach 2 Tagen braune Krystalle ausschieden. Diese wurden aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Hellgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt ca. 180°. Sie stellen wahrscheinlich ein Gemisch von Dioxydiphenylessigsäure, Oxymethoxydiphenylessigsäure und Dimethoxydiphenylessigsäure dar, denn es wurden bei den Analysen total verschiedene, um einige Prozente variierende Werte erhalten. Die Anisilsäure ist also auf diese Art nicht zu reduzieren.

2. Reduktion mit Zink in Eisessig [2].

10 g Anisilsäure wurden in 150 ccm Eisessig gelöst, und zu dieser Lösung wurden allmählich 20 g Zinkstaub hinzugefügt. Dann wurde einen ganzen Tag lang gekocht und der überschüssige Eisessig, unter öfterem Zusatz von Wasser, abgedampft. Der rotbraune, schmierige Rückstand wurde in Soda gelöst, mit Salzsäure neutralisiert, dann von geringen Mengen ausgefallener Schmieren abfiltriert und mit Salzsäure angesäuert. Es wurde so unreine Anisilsäure erhalten, die durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt wurde. Weiße Kry-

[1] Berthelot, C. r. **64**, 710 (1868).
[2] Nach Graebe und Liebermann, B. **1**, 49 (1868).

stalle vom Schmelzpunkt 163°. Es war also keine Reaktion eingetreten.

3. Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung [1].

Zu einer Lösung von 5 g Anisilsäure in 100 ccm absolutem Alkohol wurden allmählich 10,5 g Natrium hinzugefügt (bis sich keines mehr löste). Nach mehrstündigem Erhitzen wurde mit Schwefelsäure zuerst vorsichtig neutralisiert, um geringe Mengen Schmieren so auszuscheiden, und die Lösung, nach dem Filtrieren, mit Schwefelsäure angesäuert. Es fiel auch hier unveränderte Anisilsäure aus.

B. Zersetzung von Benzilsäure.

Darstellung von Benzilid.

23,1 g Benzilsäure (1 Mol.) wurden in einem Fraktionierkolben mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr zwölf Stunden unter ca. 15 mm Druck auf 155–165° erhitzt. Dabei destilliert nichts über. Die zurückbleibende tiefrote Masse wurde mit Äther versetzt, wobei die Hauptmenge des Benzilids ungelöst blieb. (15,4 g, Schmelzpunkt 193° nach dem Umkrystallisieren aus Essigester.)

Die tiefrote ätherische Lösung wurde mit Soda geschüttelt und so 1,3 g Diphenylessigsäure (Schmelzpunkt 145°) extrahiert. Nach dem Abdunsten der neutralen ätherischen Lösung erhält man noch wenig Benzilid, hauptsächlich aber einen dunkelroten, schmierigen Rückstand, der nicht näher untersucht wurde.

Um eventuell das primäre Zersetzungsprodukt der Benzilsäure, das einfache Benzilsäureanhydrid, zu

[1] Nach Ladenburg, B. **17**, 156, 588 (1884).

fassen, wurden 20 g Benzilsäure eine Woche lang auf 100° erhitzt. Die schwachrote Masse hinterließ beim Behandeln mit Äther reines Benzilid und zwar in einer Ausbeute von 16 g. Die ätherische Lösung enthielt, neben etwas Benzilid, geringe Mengen des roten, schmierigen Produkts. Die Zersetzung war also in derselben Weise verlaufen, jedoch mit besserer Ausbeute.

Zersetzung des Benzilids.

Das reine Benzilid ist beim Erhitzen recht beständig, bis zu 250° ist noch keine Zersetzung wahrnehmbar. Spaltung tritt erst bei seinem Siedepunkt in starkem Maße ein. In geringer Menge kann es aber, besonders bei raschem Arbeiten, unzersetzt destilliert werden.

Destilliert man das Benzilid langsam aus einem Kölbchen unter Durchleitung eines Kohlensäurestromes, so geht eine orangerote Flüssigkeit über, während im Kölbchen ein rotbraunes Harz zurückbleibt. Das Destillat besteht aus einer Mischung von Diphenylketen und Benzophenon und etwas unverändertem Benzilid.

Um die Bestandteile zu trennen, versetzt man das Destillat mit absolutem Äther oder Petroläther, wobei das Benzilid ungelöst bleibt. In der ätherischen Lösung kann man das Diphenylketen durch Zusatz von Wasser in Diphenylessigsäure überführen [1] und nach Entfernen derselben durch Umschütteln mit Sodalösung das Benzophenon als Phenylhydrazon charakterisieren. Gibt man Anilin zur Äther- oder Petrolätherlösung, so scheidet sich Diphenylessigsäureanilid aus.

Endlich wurde versucht, die Menge der abgespal-

[1] In Petrolätherlösung erhält man Diphenylessigsäureanhydrid, vergl. A. **356,** 76 (1907).

teten Kohlensäure zu bestimmen, und dazu der Versuch in gleicher Weise im Wasserstoffstrom ausgeführt, indem die abgespaltene Kohlensäure in vorgelegter titrierter Barytlauge absorbiert wurde. So wurden 80,6 % der berechneten Kohlensäuremenge erhalten.

Es wurde auch versucht, das Benzilid durch 5-stündiges Erhitzen im Vacuum bei 280° zu zersetzen, um gebildetes Diphenylketen sofort zu entfernen; es gingen aber nur einige Tropfen über; die zurückgebliebene Masse war unverändertes Benzilid.

Zersetzung von Anisilsäure.

1. Erhitzen auf 170°.

5 g Anisilsäure wurden, wie die Benzilsäure, 10 Stunden im Vacuum auf die Schmelztemperatur, 160–170°, erhitzt. Die braune Masse wurde mit Äther versetzt, filtriert und mit wenig Äther nachgewaschen. Das graurot gefärbte Produkt (1,5 g) wurde aus Äther umkrystallisiert und so das p_2-Dimethoxybenzophenon erhalten (Schmp. 144°).

Die dunkelrote ätherische Lösung wurde mit Sodalösung geschüttelt und die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert; so wurden 0,8 g Dimethoxydiphenylessigsäure (Schmp. 108–109°) gewonnen.

Nach dem Abdunsten der neutralen ätherischen Lösung wurde der Rückstand mit Petroläther gekocht. Es löste sich aber nichts darin, und es blieb ein rotbraunes schmieriges Produkt zurück, das nicht näher untersucht wurde.

2. Erhitzen auf 130°.

8 g Anisilsäure wurden unter einem Drucke von 15 mm 4 Tage lang auf 100–105° erhitzt. Die Anisil-

säure blieb dabei unverändert. Sie wurde dann noch drei Wochen auf 130° erhitzt. Es sublimierten an den obern Teil des Kölbchens gelblichweiße Krystalle, die in Alkohol leicht löslich waren, während am Boden des Gefässes sich ein schwarzer Kuchen befand, der durch Behandlung mit viel Alkohol in ein braunes Pulver überging, aus dem man aber kein krystallisiertes Produkt erhalten konnte. Die gelblichweißen Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert und stellen der Analyse zufolge das, dem Benzilid entsprechende, Anisilid dar. Schmp. 159°.

Analyse des Anisilids:

I. 0,1132 g Substanz gaben 0,2962 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.
II. 0,0850 g Substanz gaben 0,2216 g CO_2 und 0,0384 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{28}O_8$:

71,11 % C; 5,18 % H

Gefunden: I. 71,36 % C; 5,32 % H
II. 71,11 % C; 5,05 % H

Das Anisilid gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine blaue Färbung. Es löst sich nicht in Soda, aber leicht in Natronlauge, unter Bildung von Anisilsäure. Wegen zu geringen Mengen konnten weitere Untersuchungen nicht angestellt werden.

II.

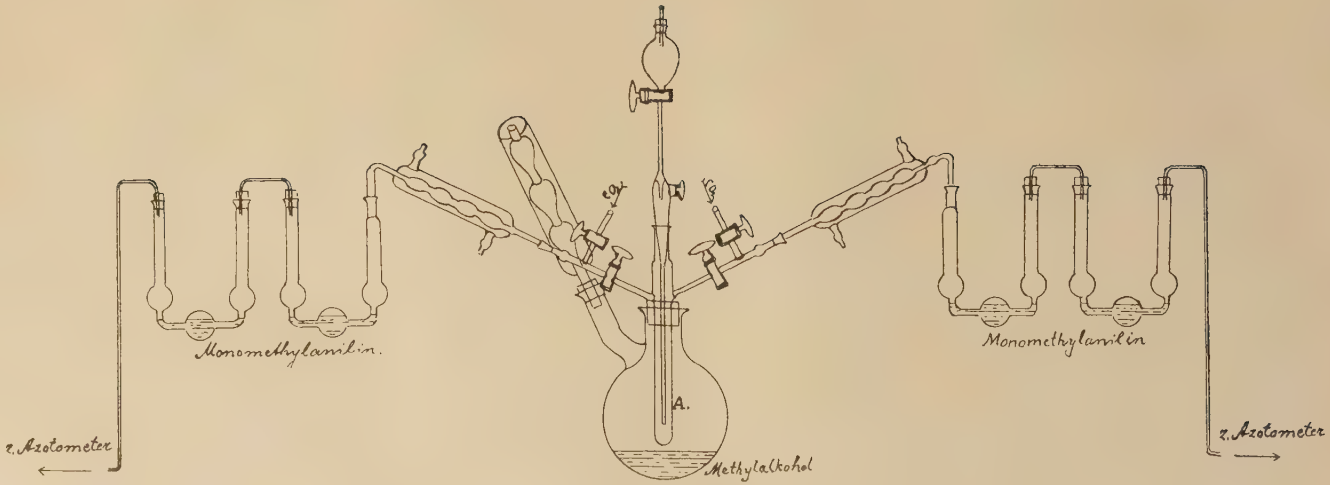
Die Einwirkung von Oxalylchlorid auf verschiedene Gruppen organischer Körper.

Apparat zur Messung des gebildeten Kohlenoxyds.

Um die Menge des Kohlenoxyds, das sich bei der Einwirkung von Oxalylchlorid auf verschiedene organische Verbindungen bildet, zu messen, wurde folgender Apparart (S. f. S.) angewandt. Er besteht im wesentlichen aus einem Reagensrohr A, in dem die Reaktion vorgenommen wird. Das Reagensrohr ist mit einem Tropftrichter zum Einfüllen von Substanz und zwei Ansätzen versehen. Durch letztere kann das gebildete Kohlenoxyd weggeleitet werden. Zur Erreichung einer konstanten Temperatur wurde das Reagensrohr im Methylalkoholdampf erwärmt. Das bei der Reaktion entwickelte Kohlenoxyd wurde durch einen Kohlensäurestrom in ein Azotometer übergetrieben. Um mitgerissenes Oxalylchlorid zurückzuhalten, das sich mit der Kalilauge in dem Azotometer unter Bildung von Kohlenoxyd zersetzt hätte, wurde erstens ein Kühler dazwischen geschaltet und zweitens Vorlagen mit Monomethylanilin. Letzteres wurde deshalb gewählt, weil es leicht die letzten Reste Oxalylchlorid zurückhält, unter Bildung von Oxalmonomethylanilid [1].

Zur Ausführung der Messung wurde das Oxalylchlorid (5 ccm, also ein großer Überschuß) durch den

[1] Die Gefahr, daß sich die Vorlage verstopft, ist beim Monomethylanilin viel geringer als z. B. beim Anilin, weil das gebildete Oxalmonomethylanilid viel leichter löslich ist und tiefer schmilzt (86°) als das Oxanilid (Schmp. 245°).


Monomethylanilin.
Monomethylanilin
z. Azotometer
z. Azotometer
A.
Methylalkohol

Tropftrichter in das Rohr A hineingebracht und dann wurde 6 Stunden gekocht, um jede Spur von Feuchtigkeit, die zur Kohlenoxydentwicklung Anlaß gibt, aus dem Apparat zu entfernen. Dann wurde der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt. Nachdem dies geschehen war, wurde eine bestimmte Menge von der zu untersuchenden Substanz, und zwar 0,005 Mol. derselben immer in ein und derselben Menge Brombenzol[1] (10 ccm) gelöst, durch den Tropftrichter in das heiße Oxalylchlorid eingeführt. Von Stunde zu Stunde wurde das gebildete Kohlenoxyd im Azotometer gemessen, und zwar so, daß die Substanzen die ersten 50 Minuten ohne Durchleiten von Kohlensäure reagieren gelassen wurden, und die letzten 10 Minuten das im Apparat befindliche Kohlenoxyd durch einen Kohlensäurestrom in das Azotometer übergetrieben wurde. Die eine Seite des Apparates wurde dann durch Schließen eines Hahnes abgestellt, und durch Öffnen des entsprechenden Hahnes auf der anderen Seite wurde das zweite Azotometer mit dem Reagensrohr in Verbindung gebracht. Nun wurde abermals eine Stunde erhitzt und das gebildete Kohlenoxyd wieder im Azotometer aufgefangen. Die Temperatur im Raume und der Barometerstand wurden beobachtet und die Menge des gebildeten Kohlenoxyds auf 0° und 760 mm reduziert. Ferner wurde durch Vorversuche gefunden, daß sich immer etwas zu viel Kohlenoxyd bildet, weil eben das Oxalylchlorid nicht ganz kohlenoxydfrei erhalten werden kann; und zwar wird in der ersten Stunde 1 ccm, in der zweiten 0,5 ccm und in der dritten 0,3 ccm Kohlenoxyd zu viel entwickelt. — Dies wurde dann beim Messen in Rechnung gezogen. —

[1] Brombenzol wurde des hohen Siedepunktes wegen als Lösungsmittel gewählt.

Die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Säuren.

Benzoesäure + Oxalylchorid.

12,2 g Benzoesäure ($^1/_{10}$ Mol.) wurden mit 25,4 g Oxalylchlorid ($^2/_{10}$ Mol.) auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 2 Stunden gekocht. Das Reaktionsgemisch verflüssigt sich bald unter heftiger Salzsäureentwicklung. Es wurde danach einer Destillation unterworfen. Bei 193–194° destillierte fast quantitativ Benzoylchlorid über (12,1 g).

Benzoesäureäthylester + Oxalylchlorid.

3 g Ester wurden mit 3 g Oxalylchlorid 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das flüssige Produkt wurde auf Eis gegossen, um das Oxalylchlorid zu zersetzen. Der Rückstand war unveränderter Benzoesäureester.

Anissäure [1] + Oxalylchlorid.

5 g Anissäure wurden mit 7 g Oxalylchlorid 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde einer Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 130–131° und 13 mm ging Anissäurechlorid als farblose, ölige Flüssigkeit über. Das Chlorid ist identisch mit einem aus Anissäure und Phosphorpentachlorid hergestellten Produkt (Schmp. 131°). Am

[1] Anissäure wird folgenderweise hergestellt: 45 g Anisaldehyd werden solange mit Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, bis die Färbung bleibt (ca. 60 g); dann wird Natriumbisulfit zur Entfernung des überschüssigen Kaliumpermanganats zugesetzt, mit Soda erwärmt, vom Braunstein abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert. Die Anissäure fällt als weißes Pulver aus. Schmp. 184-185°. Ausbeute 41 g.

besten stellt man nach H. Meyer das Anissäurechlorid durch 7-stündiges Erhitzen von Anissäure mit Thionylchlorid her (Siedepunkt 130–130,5° bei 13 mm). Ausbeute aus 45,6 g Anissäure 43,6 g Anissäurechlorid. Es bildet mit Wasser Anissäure zurück.

p-Dimethylamidobenzoesäure + Oxalylchlorid.

5 g Dimethylamidobenzoesäure wurden in 10 ccm Benzol gelöst und mit 5 g Oxalylchlorid versetzt. Die Reaktion, die schon in der Kälte sehr stürmisch ist, wird durch 2-stündiges Kochen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels und einigem Stehen erstarrt das flüssige Produkt zu grau-grünen Krystallen, die das Dimethylamidobenzoylchlorid darstellen. Dieselben werden einigemal aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 141°.

Analyse :

0,1048 g Substanz gaben 0,2258 g CO_2 und 0,0558 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}NOCl$:
58,85 % C ; 5,44 % H.

Gefunden : 58,76 % C ; 5,95 % H.

Das Dimethylamidobenzoylchlorid ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit, es gibt mit Wasser die Säure zurück. Mit Dimethylanilin (Überschuß) erhitzt, gibt es Michler's Keton. Schmelzpunkt 175°. Beim Erhitzen spaltet es fast quantitativ Kohlenoxyd ab ; das erwartete Zersetzungsprodukt — p-Chlor-dimethylanilin — konnte aber nicht erhalten werden.

Um die Menge des Kohlenoxyds zu bestimmen, wurde im Kohlensäurestrom 3 Stunden auf 150° erhitzt. Das entwickelte Kohlenoxyd wurde im Azotometer aufgefangen und gemessen.

1,0150 g Substanz gaben bei 18° und 754 mm 43,75 ccm CO.

Berechnet: 54,38 ccm CO.

Gefunden: 47,00 ccm CO = 86,4 %.
(0° und 760 mm.)

Messungen des gebildeten Kohlenoxyds.

(Apparat S. 63.)

Benzoesäure.

Angewandte Menge Substanz: 0,6422 g

Berechnete Menge von CO:

122,1 : 22,4 Liter = 0,6422 : x
(122,1 = 1 Mol. Benzoesäure).

$$x = \frac{0{,}6422 \cdot 22400}{122{,}1} = 117{,}8 \text{ ccm} .$$

Benzoesäure.

Angewandte Substanz g	Berechnete Menge CO ccm	Gefundene Menge CO bei 23° und 744 mm ccm	korr. und reduz. auf 0° u. 760 mm ccm	% CO
0,6422	117,8	I. Std: 71,7	64,7	54,9

Anissäure.

bei 18° und 730 mm.

0,5495	80,93	I. Std: 94,7	82,50	101,9 [1]

[1] Daß sich hier, wie auch bei einigen andern Versuchen über 100 % Kohlenoxyd abspalteten, ist darauf zurückzuführen, daß

Die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Alkohole.

Benzylalkohol + Oxalylchlorid.

1. Erhitzen auf dem Wasserbade:

5,4 g Benzylalkohol (1 Mol.) wurden allmählich unter Kühlung, zu 12,7 g Oxalylchlorid (2 Mol.) hinzugefügt. Nach der ersten heftigen Reaktion wurde das flüssige Produkt noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann nach dem Absaugen des überschüssigen Oxalylchlorids, 2 mal im Vakuum destilliert. Bei 12 mm Druck und 119–122° ging das Benzyloxalsäurechlorid als farblose Flüssigkeit über (Ausbeute 8,2 g). Im Destillierkölbchen blieb ein geringer fester Rückstand zurück; derselbe wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert — weißgraue Schuppen vom Schmelzpunkt 81°. Es stellt wahrscheinlich den Dibenzylester der Oxalsäure dar, wurde aber nicht näher untersucht.

Analyse des Benzyloxalsäurechlorids:

0,2435 g Substanz gaben 0,4857 g CO_2 und 0,0828 g H_2O

Berechnet für $C_9H_7O_3Cl$:
54,40 % C; 3,53 % H.

Gefunden: 54,39 % C; 3,80 % H.

2. Erhitzen im Bombenrohr.

3 g Benzylalkohol wurden mit 4 g Oxalylchlorid im Bombenrohr 10 Stunden auf 130° erhitzt. Das hell-

es nicht möglich war, das Oxalylchlorid ganz vor Feuchtigkeit zu schützen, es zersetzte sich etwas mit Wasser unter Kohlenoxyd-Abspaltung.

braune dickflüssige Reaktionsprodukt wurde destilliert. Bei 177–178° ging farbloses Benzylchlorid über. Es blieb ein geringer dunkelbrauner Rückstand zurück.

Benzhydrol + Oxalylchlorid.

9,2 g Benzhydrol (1 Mol.) wurden allmählich, unter Kühlung, zu 12,7 g Oxalylchlorid (2 Mol.) hinzugefügt. Beim Hinzugeben von Benzhydrol trat heftige Reaktion ein, bei der sich sehr viel Salzsäure entwickelte; nach dem Aufhören derselben wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und das dunkelrote flüssige Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert. Bei 12 mm Druck und 153–156° ging Diphenylchlormethan als farblose Flüssigkeit über.

Triphenylcarbinol + Oxalylchlorid.

Zu 13,0 g Thriphenylcarbinol (1 Mol.) wurden 19,1 g Oxalylchlorid in der Kälte zugefügt und dann 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Triphenylcarbinol reagiert schon in der Kälte sehr heftig. Das flüssige Reaktionsprodukt erstarrte nach dem Absaugen des überschüssigen Oxalylchlorids zu farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 110–111°, die das Triphenylchlormethan darstellen. Ausbeute 11,3 g.

Messungen des gebildeten Kohlenoxyds.

Benzhydrol.

Angewandte Substanz g	Berechnete Menge CO ccm	Gefundene Menge CO bei 21° und 746 mm ccm	korr. und reduz. auf 0° u. 760 mm ccm	% CO
0,9181	111,7	I. Std: 98,8	88,41	79,1
		II. » 6,2	5,20	4,6
		III. » 3,4	2,74	2,4

Triphenylcarbinol.

bei 21° und 754 mm.

0,9869	84,96	I. Std: 96,0	87,50	103,0

Einfluss der Methoxygruppe auf die Reaktionen organischer Körper mit Oxalylchlorid.

Anisaldehyd + Oxalylchlorid.

6,8 g Anisaldehyd (1 Mol.) wurden mit 10 g Oxalylchlorid (statt 6,4 g = 1 Mol.) 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das dunkelrote Reaktionsprodukt wird durch Absaugen vom überschüssigen Oxalylchlorid befreit und dann im Vakuum destilliert. Das farblose Anisalchlorid ging unter 14 mm Druck bei 140° [1] über. Ausbeute: 8,8 g.

Messungen des gebildeten Kohlenoxyds.

Benzaldehyd [2].

I. Stunde: 3,7 % CO.
II. » 0,4 % CO.

Anisaldehyd.

Angewandte Substanz	Berechnete Menge CO	Gefundene Menge CO bei 21° und 741 mm	korr. und reduz. auf 0° u. 760 mm	
g	ccm	ccm	ccm	% CO
0,6557	107,9	I. St.: 48,8	43,26	41,1
		II. » 10,8	9,20	9,0
		III. » 2,4	1,94	1,8

[1] Schmidt, B. **41**, 2331 (1908).
[2] Nach Versuchen von Dr. Kon.

Darstellung von Dimethoxybenzophenon.

Um zu diesem Keton auf einfachere Weise zu gelangen, als nach dem bisherigen Verfahren [1], wurde es nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion aus Anissäurechlorid und Anisol hergestellt. Es wurden 43,6 g Anissäurechlorid mit 27,6 g Anisol und 200 ccm Schwefelkohlenstoff in einem Bromierungskolben gemischt und allmählich mit 37 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid (statt 34,1 g) versetzt. Die Reaktion ist sehr heftig, und es muß gut gekühlt werden. Nachdem alles Aluminiumchlorid hinzugefügt ist und die Reaktion etwas nachgelassen hat, wird noch ½ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Das feste graue Reaktionsprodukt wird durch Einwerfen in Eis zersetzt, abfiltriert und dann die nicht in Reaktion getretenen Bestandteile mit Wasserdampf abdestilliert. Der Rückstand wurde filtriert, auf einem Tonteller abgepreßt und aus Aceton umkrystallisiert. Das Dimethoxybenzophenon krystallisiert in schönen, weißen, farbenspielenden Flitterchen vom Schmelzpunkt 144°. Ausbeute 38 g.

Dimethoxybenzophenon + Oxalylchlorid.

6,1 g Dimethoxybenzophenon (= 1 Mol.) wurden mit 7 g Oxalylchlorid (= 2 Mol.) 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das dunkelrot gefärbte flüssige Produkt wurde im Vakuum vom überschüssigen Oxalylchlorid befreit, wobei das Reaktionsprodukt fest wurde. Es wurde aus sehr viel Petroläther umkrystallisiert.

[1] B. **28,** 1204 (1890). Früher ist es aus der Dimethoxybenzilsäure gewonnen worden.

Auf dem Filter blieb ein geringer rotvioletter Rückstand, während die Lösung hellgelb gefärbt war. Nach einigem Stehen schieden sich schöne, schwach gelb gefärbte Prismen des Dimethoxybenzophenonchlorids aus. Schmelzpunkt 101–102°. Ausbeute 6,2 g.

Analyse:

I. 0,2779 g gaben 0,6165 g CO_2 und 0,1230 g H_2O
II. 0,2400 g gaben 0,5320 g CO_2 und 0,1025 g H_2O

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2Cl_2$:

60,60 % C; 4,71 % H.

Gefunden: I. 60,50 % C; 4,95 % H.
II. 60,45 % C; 4,78 % H.

Das Dimethoxybenzophenonchlorid ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit; es entwickelt an der Luft Salzsäure und färbt sich dabei rosa. Damit könnte auch die rote Färbung erklärt werden, die beim Hinzufügen von Phosphorpentachlorid oder Oxalylchlorid zur Anisilsäure eintritt.

Mit Wasser gibt das Dimethoxybenzophenonchlorid das Dimethoxybenzophenon zurück.

Wird die ätherische Lösung des Chlorides mit Zink behandelt, so tritt heftige Reaktion ein, und die Lösung färbt sich rotviolett[1]; die Färbung rührt von einer Komplexverbindung des Chlorides mit Zinkchlorid her.

Schüttelt man 5 g des Chlorides in 50 ccm absolutem Äther mil 1 ccm Quecksilber in einer mit Koh-

[1] Vergl. auch Staudinger, B. **44**, 1645 (1911).

lensäure gefüllten Flasche, so erhält man Tetramethoxytetraphenyläthylen, das aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Schmelzpunkt 181-182° [1].

Messungen des gebildeten Kohlenoxyds.

Benzophenon [2].

I. Stunde: 5,1 % CO
II. Stunde: 0,4 % CO.

p-Methoxybenzophenon.

Angewandte Substanz	Berechnete Menge CO	Gefundene Menge CO bei 22° und 735 mm	korr. und reduz. auf 0° u. 760 mm	
g	ccm	ccm	ccm	% CO
0,9295	98,19	I. Std.: 36,0	32,4	33,0
		II. Std.: 19,6	17,1	17,4
		III. Std.: 16,0	14,0	14,2

p_2-Dimethoxybenzophenon.

bei 22° und 726 mm.

0,9392	86,4	I. Std.: 100,4	87,88	101,0

Die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Aldehyde und Ketone.

Paraformaldehyd + Oxalylchlorid.

5 g Paraformaldehyd (1 Mol.) wurden mit 23 g Oxalylchlorid (1 Mol.) im Bombenrohr 24 Stunden auf 125–130° erhitzt, wonach ein sehr hoher Druck im Rohr bemerkbar war. Das farblose, flüssige Produkt wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei zwischen

[1] Gattermann, B. **28**, 2874 (1895).
[2] Nach einem Versuch von Dr. Kon.

103 und 109° die Hauptmenge als farblose, stechend riechende und zu Tränen reizende Flüssigkeit überging, während im Kölbchen geringe Mengen einer braunen Flüssigkeit zurückblieben. Über 110° sublimierte etwas unveränderter Paraformaldehyd über. Das Destillat stellt das Chlormethyloxalsäurechlorid dar und wurde zur Reinigung nochmals destilliert. Siedepunkt: 104 bis 105°.

Analyse:

I. 0,1256 g Substanz gaben 0,1039 g CO_2 und 0,0278 g H_2O.

II. 0,1523 g Substanz gaben 0,1263 g CO_2 und 0,0240 g H_2O.

Berechnet für $C_3H_2O_3Cl_2$:

22,94 % C; 1,27 % H.

Gefunden: I. 22,54 % C; 2,47 % H.
II. 22,62 % C; 1,76 % H.

Versetzt man das Chlormethyloxalsäurechlorid mit Wasser, so reagiert es in der Kälte langsam damit, schneller zerfällt es beim Erhitzen in Oxalsäure, Formaldehyd und Salzsäure. Formaldehyd wurde nach Vorländers Methode[1] nachgewiesen durch seine Überführung in Methylen-bis-dimethylhydroresorcin mittels Dimethylhydroresorcin. Mit Anilin in ätherischer Lösung reagiert das Chlorid stürmisch, und man erhält Oxanilid.

Aus dem braunen Destillationsrückstand konnte durch Vakuumdestillation ein weiteres Produkt gewonnen werden und zwar der Oxalsäuredichlormethyl-

[1] A. **294,** 252 (1892).

ester als farblose, stechend riechende Flüssigkeit, vom Siedepunkt 57–60° bei 12 mm.

Analyse:

I. 0,1085 g Substanz gaben 0,1011 g CO_2 und 0,0251 g H_2O.
II. 0,1023 g Substanz gaben 0,0950 g CO_2.

Berechnet für $C_4H_4O_4Cl_2$:

25,66 % C; 2,13 % H.

Gefunden: I. 25,42 % C; 2,58 % H.
II. 25,33 % C. — —

Der Oxalsäuredichlormethylester zerfällt mit Wasser in Oxalsäure, Formaldehyd und Salzsäure. Mit Anilin entsteht daraus Oxanilid.

Nimmt man 1 Mol. Oxalylchlorid auf 2 Mol. Formaldehyd, so erhält man dieselben Produkte; dabei bleibt der Formaldehyd zum Teil unverändert.

Acetaldehyd + Oxalylchlorid.

4 g Acetaldehyd (1 Mol.) wurden mit 13 g Oxalylchlorid (1 Mol.) im Bombenrohr 6 Stunden auf 125–130° erhitzt. Das Rohr ließ beim Öffnen Gase unter starkem Druck entweichen. Aus dem dunkelbraun gefärbten Reaktionsprodukt wurden zuerst in der Kälte im Vakuum die leicht flüchtigen Teile abdestilliert. Dabei gingen ca. 2 ccm eines hellgelben Destillats über, die in einer auf −80° gekühlten Vorlage (Reagensrohr) verdichtet und hierauf mit Wasser versetzt wurden, um eventuell Oxalylchlorid zu zerstören; dann wurde mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Bei 58° ging

eine farblose Flüssigkeit über, die nach dem Siedepunkt Äthylidenchlorid darstellt. Der bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum nicht flüchtige Rückstand enthielt zwei Körper, einen tief siedenden und einen höher siedenden, welche durch Vakuumdestillation getrennt wurden ; der eine ging bei 14–15 mm bis 75° (Wasserbadtemperatur) über. Es blieb dabei als Rückstand ein schwarzes, zähflüssiges Produkt zurück. Das Destillat wurde dann bei gewöhnlichem Druck nochmals destilliert. Bei 144–147° ging eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit über, die das Äthyloxalsäurechlorid darstellt.

Analyse :

I. 0,1824 g Substanz gaben 0,1938 g CO_2 und 0,0568 g H_2O.
II. 0,2055 g Substanz gaben 0,2214 g CO_2 und 0,0585 g H_2O.

Berechnet für $C_3H_4O_3Cl_2$:

29,24 % C ; 2,33 % H.

Gefunden : I. 28,98 % C ; 3,08 % H.
II. 29,38 % C ; 3,09 % H.

Das Äthyloxalsäurechlorid zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Oxalsäure, Acetaldehyd und Salzsäure. Mit Anilin in ätherischer Lösung erhält man Oxanilid.

Aus dem schwarzen, zähflüssigen Destillationsrückstand wurde durch weitere Destillation im Vakuum bei 97–102° (12 mm) ein zweiter Körper erhalten, der den Kohlensäuredichloräthylester darstellt. Im Kölbchen blieben geringe Mengen dunkelgefärbten Harzes zurück.

Analyse:

I. 0,1666 g Substanz gaben 0,1963 g CO_2 und 0,0570 g H_2O.
II. 0,1844 g Substanz gaben 0,2188 g CO_2 und 0,0746 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_8O_3Cl_2$:

32,13 % C; 4,27 % H.

Gefunden: I. 31,94 % C; 3,38 % H.
II. 32,36 % C; 4,52 % H.

Der Kohlensäuredichloräthylester zersetzt sich mit Wasser in Kohlensäure, Acetaldehyd und Salzsäure. Mit Anilin gibt er Diphenylharnstoff.

Bei längerem Stehen wird er tiefrot gefärbt.

Bei einem zweiten Versuch[1] wurde 1 Mol. Oxalylchlorid auf 2 Mol. Acetaldehyd zur Einwirkung gebracht. Dabei entstand kein Acetalchlorid, dafür die beiden oben genannten Produkte in besserer Ausbeute.

Chloral + Oxalylchlorid.

5 g Chloral (1 Mol.) wurden mit 5 g Oxalylchlorid (1,1 Mol.) im Bombenrohr zuerst 36 Stunden auf 110–120° erhitzt. Da aber bei dieser Temperatur noch keine Reaktion eintrat, so wurde weitere 20 Stunden auf 170–180° erhitzt. Das hellbraune flüssige Reaktionsprodukt wurde dann destilliert. Bis ca. 100° ging ein Gemisch von Chloral und Phosgen über (letzteres durch

[1] Erhitzt man das dem Oxalylchlorid ähnlich gebaute Phosgen mit Acetaldehyd im Bombenrohre 24 Stunden auf 120-130°, so verharzt alles.

Zersetzung von Oxalylchlorid entstanden) ; auch Chloroform war im Destillat durch den Geruch deutlich wahrnehmbar. Der Rückstand wurde dann im Vakuum destilliert. Bei 90° (14 mm) ging das Tetrachloräthyloxalsäurechlorid als farblose Flüssigkeit über.

Analyse :

0,2152 g Substanz gaben 0,1378 g CO_2 und 0,0101 g H_2O.

Berechnet für $C_4HO_3Cl_5$:

17,44 % C ; 0,36 % H.

Gefunden : 17,48 % C ; 0,47 % H.

Mit Wasser zersetzt das Chlorid sich unter Bildung von Oxalsäure, Salzsäure und Chloralhydrat. Mit Anilin in ätherischer Lösung erhält man Oxanilid.

Aceton + Oxalylchlorid.

Zu 7,3 g Oxalylchlorid (1 Mol.) wurden 3 g reines Aceton (1 Mol.) hinzugefügt. Die Reaktion ist bei gewöhnlicher Temperatur schwach. Die hellgelbe Lösung wurde dann 48 Stunden im Bombenrohr auf 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist in der Hauptmenge ein schwarzes, festes Harz ; die geringen Mengen des flüssigen Produktes wurden destilliert. Bei 70° ging Acetonchlorid als farblose Flüssigkeit über.

Benzil + Oxalylchlorid.

5 g Benzil (1 Mol.) wurden mit 7 g Oxalylchlorid (2 Mol.) im Bombenrohr zuerst mehrere Stunden auf 120° erhitzt ; da aber keine Reaktion eingetreten war,

so wurde nochmals 48 Stunden auf 170–175° erhitzt. Der gelbe flüssige Rohrinhalt, der bald zu gelben Krystallen erstarrte, erwies sich immer noch als unverändertes Benzil (Schmelzpunkt 95°). Im Rohr war starker Druck. Bei einem zweiten Versuche wurden dieselben Mengen 3 Tage lang auf 210–220° erhitzt. Das Benzil hatte sich in eine verkohlte schwarze Masse verwandelt, aus der kein krystallisierter Körper zu erhalten war.

Tetramethyldiaminobenzil + Oxalylchlorid.

2 g Tetramethyldiaminobenzil (1 Mol.) wurden mit 3 g Oxalylchlorid (3 Mol.) 4 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Die Reaktion ist schwach. Das braune pulverige Reaktionsprodukt ist leicht löslich in Methylalkohol, Eisessig und Wasser, dagegen unlöslich in Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff. Es wurde zur Entfernung der Verunreinigungen mit Benzol gekocht, und der braune Rückstand, der eventuell das Tetramethyldiaminobenzilchlorid darstellen sollte, wurde analysiert. Die Analysen gaben keine stimmenden Werte. Offenbar war der Körper nicht rein; er konnte durch Lösungsmittel nicht gereinigt werden.

Analyse:

I. 0,2176 g Substanz gaben bei 17° und 757 mm 10,4 ccm N.

II. 0,1700 g Substanz gaben bei 17° und 756 mm 8,1 ccm N.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2OCl_2$: 7,97 % N.

Gefunden: I. 5,60 % N.
II. 5,58 % N.

Benzoylaceton + Oxalylchlorid.

5 g Benzoylaceton (1 Mol.) wurden unter guter Kühlung mit 8 g Oxalylchlorid (2 Mol.) versetzt. Die Reaktion ist sehr heftig und verläuft unter stürmischer Gasentwicklung. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde das überschüssige Oxalylchlorid abgesaugt und das braune flüssige Reaktionsprodukt zur Entfernung der Nebenprodukte mit Petroläther behandelt, wobei die Hauptmenge sich löste und nur geringe Mengen Harz zurückblieben. Der Petroläther wurde abdestilliert und der Rückstand zweimal im Vakuum destilliert. Bei 143–144° (16 mm) ging das α-Chlor-β-Acetylstyrol als hellgelbe Flüssigkeit über.

Analyse:

I. 0,1974 g Substanz gaben 0,4800 g CO_2 und 0,0924 g H_2O.
II. 0,1760 g Substanz gaben 0,4278 g CO_2 und 0,0829 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_9OCl$:

66,48 % C; 4,98 % H.

Gefunden: I. 66,32 % C; 5,23 % H.
II. 66,27 % C; 5,26 % H.

Chinon + Oxalylchlorid.

5 g Chinon ($^1/_{20}$ Mol.) wurden mit 15 g Oxalylchlorid ($^1/_{10}$ Mol. mit Überschuß) im Bombenrohr 16 Stunden auf 120–130° erhitzt. Nach der Entfernung des überschüssigen Oxalylchlorids durch Absaugen im Vakuum wurde das gelbbraune Reaktionsprodukt, das

gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich ist, mit niedrig siedendem Petroläther (Siedepunkt bis 60°) gekocht. Ein Teil löste sich darin und aus der Lösung fielen schneeweiße Krystalle vom Schmelzpunkt 97–98° aus. Sie stellen das Chlorhydrochinonoxalsäurechlorid dar.

Analyse:

I. 0,1784 g Substanz gaben 0,2406 g CO_2 und 0,0218 g H_2O.
II. 0,1218 g Substanz gaben 0,1646 g CO_2 und 0,0143 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_3O_6Cl_3$:

36,86 % C; 0,92 % H.

Gefunden: I. 36,78 % C; 1,36 % H.
II. 36,86 % C; 1,31 % H.

Beim Kochen mit Natronlauge löst sich der Körper unter allmählich zunehmender Dunkelfärbung. Diese rührt von der Autoxydation der alkalischen Chlorhydrochinonlösung her. Wenn man diese Lösung ansäuert und mit Eisenchlorid versetzt, so wird das Chlorhydrochinon zu Chlorchinon oxydiert, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist und an seinem charakteristischen Geruch erkannt werden kann. In der wäßrigen Lösung kann Oxalsäure durch Überführen in das Calciumsalz nachgewiesen werden.

Bei Zusatz von Anilin zu der ätherischen Lösung wurde ein Körper erhalten, der wohl das entsprechende Anilid darstellt, aber nicht näher untersucht wurde, weil er nur in sehr geringen Mengen entstanden war. Weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 201–203°. Der in

Petroläther unlösliche gelbbraune Rückstand wurde mit Chloroform gekocht. Der größte Teil löste sich darin; der geringe Rückstand wurde in Natronlauge gelöst. Der in Chloroform lösliche Teil wurde bis zur Trübung mit Äther versetzt, dabei fiel der Oxalsäurechlorhydrochinonester als weißes, amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 124–126° aus. Es löst sich schwer in Schwefelkohlenstoff und Benzol. Zur Analyse wurde der Ester in Chloroform gelöst und mit Äther gefällt.

Analyse:

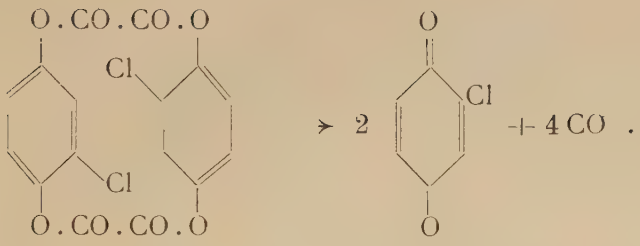
I. 0,1865 g Substanz gaben 0,3303 g CO_2 und 0,0390 g H_2O.
II. 0,1116 g Substanz gaben 0,1971 g CO_2 und 0,0228 g H_2O.

Berechnet für: $C_{16}H_6O_8Cl_2$:

48,36 % C; 1,51 % H.

Gefunden: I. 48,30 % C; 2,34 % H.
II. 48,17 % C; 2,28 % H.

Der Ester schmilzt bei 124–126° unter Zersetzung; dabei bildet sich Chlorchinon, das man am Geruch erkennen kann. In einigen Krystallen wurde das Chlorchinon erhalten, als eine größere Menge des Oxalsäurechlorhydrochinonesters in einem Fraktionierkolben im Vakuum auf den Schmelzpunkt erhitzt wurde. Es sublimieren an den Hals des Kölbchens einige gelbe Krystalle, die dem Schmelzpunkt nach das Chlorchinon darstellen. Die Bildung des Chlorchinons wird durch folgendes Schema ausgedrückt:



Mit Natronlauge wird der Oxalsäurechlorhydrochinonester verseift.

Um das Chlorhydrochinon zu isolieren, wurde die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert und dann mit Äther extrahiert. Die Extraktion verlief aber resultatlos, Chlorhydrochinon konnte nach Abdampfen des Äthers nicht erhalten werden. Die saure Lösung wurde deshalb wieder alkalisch gemacht und nach Schotten-Baumann benzoyliert. Der erhaltene Benzoesäureester des Chlorhydrochinons fiel als grauweißes Pulver aus; er wurde aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert und in weißen Krystallen vom Schmelzpunkt 138° erhalten; diese erwiesen sich als identisch mit einem aus Chlorhydrochinon dargestellten Präparat.

Analyse des Esters:

0,1600 g Substanz gaben 0,3982 g CO_2 und 0,0562 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{13}O_4Cl$:

68,08 % C; 3,65 % H.

Gefunden: 67,87 % C; 3,84 % H.

Chlorhydrochinon + Oxalylchlorid.

Der aus Chinon + Oxalylchlorid erhaltene Oxalsäurechlorhydrochinonester konnte auch aus Chlorhydrochinon und Oxalylchlorid dargestellt werden, wodurch seine Konstitution bewiesen wurde.

Zu diesem Zwecke wurden 5 g Chlorhydrochinon (1 Mol.) mit 6,5 g Oxalylchlorid (1,5 Mol.) im Bombenrohre 16 Stunden auf 120–125° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war eine ähnliche hellbraune amorphe Masse wie bei dem oben beschriebenen Versuch. Sie wurde mit Petroläther extrahiert, doch wurde das Chlorhydrochinonoxalsäurechlorid nicht erhalten. Der in Petroläther unlösliche Rückstand sah ähnlich aus und hatte ähnliche Eigenschaften wie der Oxalsäurechlorhydrochinonester. Er wurde auch durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Äther gereinigt. Die Schmelzmischprobe mit dem Ester ergab die Identität beider Körper. Beim Verseifen desselben mit Alkali wurde auch hier die luftempfindliche alkalische Lösung erhalten ; in dieser Lösung konnte auch Oxalsäure nachgewiesen werden. Durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann wurde ebenfalls der Benzoeester des Chlorhydrochinons, vom Schmelzpunkt 137°, erhalten.

Um diesen Benzoeester zu identifizieren, wurde er auch aus reinem Chlorhydrochinon hergestellt. Die Schmelzmischprobe des auf dreierlei Art hergestellten Esters ergab, daß es sich hier um einen und denselben Körper handelt.

Chloranil + Oxalylchlorid.

5 g Chloranil (1 Mol.) wurden mit 3 g Oxalylchlorid (1 Mol.) im Bombenrohr 48 Stunden auf 130°, dann weitere 48 Stunden auf 180° erhitzt. Das Chloranil blieb aber unverändert.

Dimethylpyron + Oxalylchlorid.

2 g Dimethylpyron (1 Mol.) wurden in 50 ccm absolutem Äther gelöst und mit 3 g Oxalylchlorid (1,5 Mol.) in der Kälte versetzt. Die Reaktion ist anfangs ziemlich heftig, läßt aber bald nach. Aus der Lösung scheiden sich gelbbraune Krystalle aus, die auf einem Tonteller getrocknet wurden. Nach ihrem Schmelzpunkt (84°) liegt wasserhaltiges salzsaures Dimethylpyron vor; durch Luftfeuchtigkeit war das salzsaure Dimethylpyron wasserhaltig geworden. Bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur geht das Reaktionsprodukt in ein dunkelbraunes, amorphes Pulver vom Schmelzpunkt ca. 130° über, das sich nicht reinigen ließ. Beim Erhitzen endlich verwandelte sich dieses in ein unlösliches, schwarzes, amorphes Produkt, das nicht näher untersucht wurde.

In der ätherischen Mutterlauge war nichts enthalten.

Die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Körper mit Doppelbindungen.

as.-Diphenyläthylen + Oxalylchlorid.

1. Erhitzen auf dem Wasserbade:

3,1 g Diphenyläthylen (1 Mol.) wurden mit 2,6 g Oxalylchlorid (1 Mol.) einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Schon beim Hinzufügen von Oxalylchlorid

tritt scheinbar Reaktion ein und die Flüssigkeit färbt sich hellrot. Die Färbung rührt wohl von einer Verunreinigung her. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum destilliert. Bei 138–142° (13 mm) ging unverändertes Diphenyläthylen über.

2. Erhitzen im Bombenrohr:

Dieselben Mengen der Bestandteile wie im ersten Versuche wurden im Bombenrohr 5 Stunden lang auf 120–125° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich viel Salzsäuregas. Das rotbraune, harzige Reaktionsprodukt wurde mit Äther versetzt, worin sich fast alles, bis auf einen ganz geringen harzigen Rest, löste. Der Äther wurde abgedampft und der Rückstand mit Methylalkohol gekocht. Ein geringer Teil löste sich darin, fiel aber wieder harzig aus; der größere unlösliche Teil konnte auch nicht krystallinisch erhalten werden.

Diphenylketen + Oxalylchlorid.

4,8 g Diphenylketen (1 Mol.) wurden im zugeschmolzenen Röhrchen mit 3,9 g Oxalylchlorid (1,1 Mol.), ebenfalls eingeschmolzen, in ein Bombenrohr gebracht. Dasselbe wurde dann zu einer langen Spitze ausgezogen, evakuiert, dann mit Kohlensäure gefüllt, wiederum evakuiert und Kohlensäure nachströmen gelassen. Dann wurde das Rohr zugeschmolzen und 12 Stunden auf 125–130° erhitzt. Das dunkelrote, flüssige Produkt wurde im Vakuum destilliert. Bei 183–184° (13 mm) ging eine gelbe, ölige Flüssigkeit über. Im Kölbchen blieb ein geringer dunkelgefärbter Rückstand. Nach einigem Stehen erstarrte das Destillat zu gelben Krystallen von Diphenylmalonsäurechlorid. Diese lösen sich in Äther, Benzol, Petroläther; sie wurden aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert. Das

Chlorid scheidet sich in großen, prachtvollen, halbdurchsichtigen Krystallen vom Schmelzpunkt 46–48° aus. Ausbeute 84 %. Die Mischprobe mit Diphenylchloressigsäurechlorid (Schmelzpunkt 50°) ergab eine starke Depression des Schmelzpunktes.

Analyse:

I. 0,1254 g Substanz gaben 0,2813 g CO_2 und 0,0376 g H_2O.
II. 0,1080 g Substanz gaben 0,2429 g CO_2 und 0,0388 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2Cl_2$:

61,43 % C; 3,41 % H.

Gefunden: I. 61,18 % C; 3,35 % H.
II. 61,34 % C; 3,65 % H.

Das Diphenylmalonsäurechlorid ist gegen Wasser auffallend beständig. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine Gelbfärbung, während Diphenylchloressigsäurechlorid sich blutrot färbt wie Benzilsäure.

Das Chlorid wurde mit Anilin in das Diphenylmalonsäureanilid übergeführt und dieses aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 181°.

Analyse:

0,2015 g Substanz gaben bei 18° und 755 mm 12,1 ccm N.

Berechnet für $C_{27}H_{22}N_2O_2$: 6,93 % N

Gefunden: 6,99 % N.

Diphenylmalonsäuremethylester.

Um den Ester zu erhalten, wurden 0,5 g Chlorid mit ca. 50 ccm Methylalkohol 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Der überschüssige Methylalkohol wurde abdestilliert und die zurückgebliebene rosagefärbte Lösung in eine Kältemischung gestellt. Nach einigem Stehen fielen weiße Krystalle aus, die aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Der Diphenylmalonsäuredimethylester krystallisiert in großen, weißen, rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 95°.

Analyse:

0,1374 g Substanz gaben 0,3784 g CO_2 und 0,0722 g H_2O

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4$:

71,83 % C; 5,63 % H.

Gefunden: 71,71 % C; 5,87 % H.

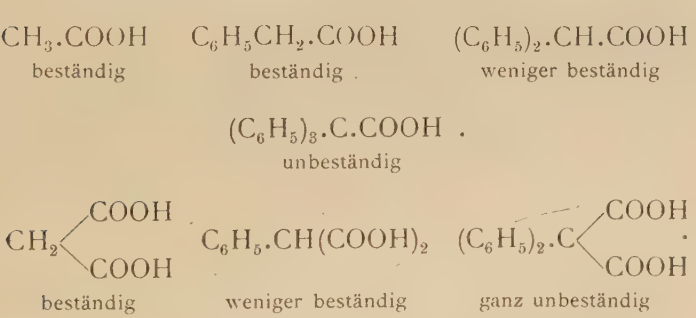
Diphenylmalonsäurechlorid + Natronlauge.

In der Hoffnung, aus dem Chlorid die Diphenylmalonsäure selbst zu erhalten, wurden 0,5 g des Chlorids mit 50 ccm Natronlauge einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und die Lösung mit Salzsäure angesäuert. Statt der erwarteten Diphenylmalonsäure fiel aber die Diphenylessigsäure in weißen Krystallen, vom Schmelzpunkt 146° aus.

Ein zweiter Versuch wurde in der Kälte ausgeführt, und zwar wurden 0,5 g des Chlorids in 10 ccm absolutem Äther gelöst und mit 50 ccm Natronlauge 3 Tage

lang geschüttelt. Die ätherische Lösung wurde abgegossen und die farblose alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert. Dabei fiel ein milchigweißes Produkt aus, das ausgeäthert wurde; der Äther wurde abgesaugt (nicht abgedampft). Aber auch hier wurde Diphenylessigsäure (Schmelzpunkt 145°) erhalten.

Nach diesen Versuchen ist Diphenylmalonsäure sehr unbeständig und geht leicht in Diphenylessigsäure über. Diese Unbeständigkeit ist nicht auffallend, da aliphatische Carbonsäuren durch Einführung der Phenylgruppe die Tendenz annehmen, Kohlensäure abzuspalten. So ist Essigsäure beständig, Phenyl- und Diphenylessigsäure weniger beständig, die Triphenylessigsäure endlich spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlensäure ab. Ganz analog ist die Malonsäure relativ beständig, Phenylmalonsäure weniger beständig und Diphenylmalonsäure so unbeständig, daß sie nicht zu isolieren ist.



Diphenylketen + Phosgen.

Das Diphenylmalonsäurechlorid sollte nach seiner Zusammensetzung aus 1 Mol. Diphenylketen + 1 Mol. Phosgen gebildet werden können. Deshalb wurden 4,3 g Keten (1 Mol.) mit 3,5 g Phosgen (1 Mol.) im

Bombenrohr auf 120–130° erhitzt. Dabei entstand glatt, wie mit Oxalylchlorid, das Diphenylmalonsäurechlorid. In der Kälte tritt keine Reaktion zwischen Keten und Phosgen ein, ein Zeichen, daß das Phosgen schwerer reagiert als Oxalylchlorid.

Phenylisocyanat + Oxalylchlorid.

5 g Phenylisocyanat (1 Mol.) wurden mit 5,9 g Oxalylchlorid (1 Mol.) im Bombenrohr 6 Stunden auf 125–130° erhitzt. Es spaltete sich dabei Phosgen ab, das durch Zersetzung des Oxalylchlorids bei höherer Temperatur neben Kohlenoxyd entsteht [1]. Der Bombeninhalt besteht zum Teil aus guten Krystallen, zum Teil aus einer Flüssigkeit, die noch unverändertes Phenylisocyanat darstellt. Die weißen Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, auf einem Tonteller getrocknet und aus Petroläther umkrystallisiert. Schmelzpunkt 136–136,5°.

Analyse:

I. 0,1145 g Substanz gaben 0,1839 g CO_2 und 0,0249 g H_2O.

II. 0,1553 g Substanz gaben bei 17° und 757 mm 8,3 ccm N.

Berechnet für $C_8H_5NO_2Cl_2$:

44,03 % C; 2,29 % H.
6,42 % H.

Gefunden: I. 43,80 % C; 2,43 % H.
II. 6,27 % N.

[1] Da das gebildete Produkt durch Anlagerung von 1 Mol. Phosgen an 1 Mol. Phenylisocyanat entstanden zu sein scheint, so wurde auch versucht, es mit Phosgen herzustellen. Es wurden

Erhitzt man einwenig des enstandenen Phenylimidocarbonsäurechlorids, so zersetzt es sich zum Teil, nach dem Geruch zu schließen, in Phenylisocyanat und Phosgen, zum Teil bleibt es unverändert. Mit Anilin in ätherischer Lösung erhielt man ein Anilid, Schmelzpunkt 179°, das aber nicht näher untersucht wurde.

1 Mol. Benzylidenanilin + 1 Mol. Oxalylchlorid.

6 g Benzylidenanilin (1 Mol.) in 75 ccm Petroläther wurden zu 6 g Oxalylchlorid (1 Mol.) in 50 ccm Petroläther langsam, unter guter Kühlung hinzugefügt. Die Reaktion ist, trotz der starken Verdünnung, äußerst heftig, und es scheidet sich sofort ein gelblichweißes Produkt aus, das das Benzylidenoxalsäurechlorid darstellt. Nach etwa zwölfstündigem Stehen wurde die Petrolätherlösung abgegossen und abgesaugt. Aus dieser Lösung wurden geringe Mengen des Reaktionsproduktes in weißen Krystallen erhalten. Das von der Mutterlauge befreite trockene, feste Reaktionsprodukt wurde aus sehr viel Petroläther umkrystallisiert. Es fiel das Chlorbenzyloxanilsäurechlorid in Form schneeweißer Krystalle vom Schmelzpunkt 96–97° aus.

Analyse:

I. 0,1372 g Substanz gaben 0,2936 g CO_2 und 0,0445 g H_2O.

II. 0,1486 g Substanz gaben bei 16° und 744 mm 6,3 ccm N.

5 g Phenylisocyanat (1 Mol.) mit 3,7 g Phosgen (1 Mol.) im Bombenrohr 48 Stunden auf 160° erhitzt. Das Phenylisocyanat blieb aber, unerwarteter Weise, unverändert.

Schon früher wurde ein Anlagerungsprodukt von Phosgen an Phenylisocyanat beschrieben: Hentschel, B. **17,** 1284 (1884): **18,** 1178 (1885). Leuckart, B. **18,** 874 (1885).

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_2NCl_2$:

58,44 % C; 3,57 % H.
4,54 % N.

Gefunden: I. 58,36 % C; 3,62 % H.
II. 4,90 % N.

Das Benzilydenoxalsäurechlorid ist gegen Wasser sehr empfindlich, denn schon an der Luft, rascher beim Erhitzen mit Wasser zersetzt es sich in Oxanilid, Benzaldehyd und Salzsäure. Versetzt man die ätherische Lösung mit Anilin, so bildet sich unter heftiger Reaktion ein Niederschlag. Nach Zusatz von Salzsäure wurde derselbe als Oxanilid identifiziert. In der ätherischen Lösung konnte Benzaldehyd nachgewiesen werden, herrührend von der Zersetzung des Benzylidenanilins mit Salzsäure.

2 Mol. Benzylidenanilin + 1 Mol. Oxalylchlorid.

Läßt man auf 1 Mol. Oxalylchlorid 2 Mol. Benzylidenanilin in Petrolätherlösung einwirken, so bildet sich auch hier sofort ein gelblich-weißer Körper; er wird sogleich abfiltriert und mit Petroläther nachgewaschen. Aus der Petrolätherlösung scheiden sich nach einigem Stehen weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 96–97° aus. Die Schmelzmischprobe mit dem Chlorbenzyloxanilsäurechlorid ergab, daß die vorliegenden Krystalle mit diesem identisch sind.

Der zuerst ausgefallene Körper, der in Petroläther schwerer löslich ist, wurde durch Absaugen vom Petroläther befreit; die nun schneeweiß gewordenen Krystalle wurden aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, Schmelzpunkt 164°. Es ist das Oxalsäurechlorbenzylanilid.

Analyse :

I. 0,1076 g Substanz gaben 0,2704 g CO_2 und 0,0431 g H_2O.

II. 0,2386 g Substanz gaben bei 19° und 753 mm 12,2 ccm N.

Berechnet für $C_{28}H_{22}N_2O_2Cl_2$:

68,71 % C ; 4,49 % H ;
5,72 % N.

Gefunden : I. 68,52 % C ; 4,47 % H ;
II. 5,92 % N.

Mit Wasser zerfällt das Produkt in Oxanilid, Salzsäure und Benzaldehyd. Mit Anilin gibt es Oxanilid.

Erhitzen des Chlorbenzyloxanilsäurechlorids.

2,9 g des Chlorids wurden in einem Fraktionierkölbchen im Vakuum bei ca. 14–15 mm 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Als Vorlage diente ein Reagensrohr mit Ansatz, um flüssige Destillationsprodukte aufzufangen, und ein U-Rohr mit Anilin, um gasförmige Produkte nachzuweisen. Beim Erhitzen auf 100° ging in die erste Vorlage nichts über, in dem Anilin bildete sich ein Niederschlag, der eine Mischung von salzsaurem Anilin und Oxanilid darstellt, herrührend von der Abspaltung von Oxalylchlorid. Im Destillierkölbchen blieb ein grauweißes Produkt vom Schmelzpunkt 162° zurück. Es wurde als das Produkt, das man aus 2 Mol. Benzylidenanilin und 1 Mol. Oxalylchlorid erhält (Schmelzpunkt 164°), erkannt. Dieses wurde nun 5 Stunden im Ölbad auf 190° erhitzt. Dabei ging ca. $^1/_4$ ccm Phenylisocyanat über, das sich in der Vorlage

verdichtete und durch Überführung mit Anilin in Diphenylharnstoff (Schmelzpunkt 233°) identifiziert wurde.

Der im Kölbchen zurückgebliebene Rückstand war zum Teil noch unverändertes Ausgangsprodukt (Schmelzpunkt 163°).

Benzophenonphenylimid + Oxalylchlorid.

8 g Benzophenonphenylimid (2 Mol.) wurden in 75 ccm absolutem Äther gelöst und mit 2 g Oxalylchlorid (1 Mol.) 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktion war sehr heftig. Es bildete sich ein festes Produkt, das aber nicht das erwartete Anlagerungsprodukt war, sondern ein Gemisch von salzsaurem Anilin und Oxanilid darstellte. Die ätherische Lösung wurde bis zur Trockene abgesaugt und der Rückstand mit Petroläther gekocht, worin sich ein geringer Teil löste: derselbe stellt Benzophenon dar, während der unlösliche Teil aus Oxanilid besteht. Das erwartete Reaktionsprodukt ist also sehr unbeständig und zerfällt sofort.

Thiobenzophenon + Oxalylchlorid.

6,8 g Thiobenzophenon (1 Mol.) wurden mit 5 g Oxalylchlorid (1 Mol.) 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktion ist schwach, das Reaktionsprodukt dunkelgrün gefärbt. Es wurde im Vakuum destilliert: bei 170° (14 mm) ging unverändertes Thiobenzophenon als blaue Flüssigkeit über.

Tetramethyldiaminothiobenzophenon + Oxalylchlorid.

14 g Tetramethyldiaminothiobenzophenon (1 Mol.) wurden mit 7 g Oxalylchlorid (1 Mol.) 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildete sich unter heftiger Reaktion das blau-violette Tetramethyldiaminothio-

benzophenonchlorid [1], das sich an der Luft dunkelgrün färbt. Bei der Reaktion entstand auch Kohlenoxysulfid. Zum Nachweis desselben wurden die Gase in alkoholische Kalilauge geleitet; dabei bildete sich das feste äthylthiokohlensaure Kalium, das sich bei höherer Temperatur, wie auch mit Wasser, unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzte.

Azobenzol + Oxalylchlorid.

1. Erhitzen auf dem Wasserbade (mit Lösungsmittel):

9 g Azobenzol wurden in 40 ccm absolutem Äther gelöst und mit 7 g Oxalylchlorid (1 Mol.) in 10 ccm Äther versetzt. In der Kälte tritt keine Reaktion ein, es wurde deshalb auf dem Wasserbade 12 Stunden gekocht. Nach dem Absaugen des überschüssigen Oxalylchlorids blieb unverändertes Azobenzol zurück.

2. Erhitzen im Bombenrohr.

Dieselben Mengen der Komponenten wie im Versuch 1 wurden 6 Stunden auf 125° erhitzt; da aber das Azobenzol unverändert blieb, so wurde nochmals sechs Stunden auf 180–185° erhitzt. Dabei verharzte alles und das Oxalylchlorid zersetzte sich zum Teil in Phosgen. Das Harz blieb mit Wasser unverändert; es löste sich nicht in Äther, Schwefelkohlenstoff, Essigester, Petroläther, dagegen leicht in Methylalkohol, aber aus der Lösung fiel es wieder harzig aus.

Nitrosobenzol + Oxalylchlorid.

1. 1 Mol. Nitrosobenzol und 1 Mol. Oxalylchlorid.

5 g Nitrosobenzol wurden in 60 ccm absolutem Äther gelöst und mit 7 g Oxalylchlorid in 15 ccm Äther

[1] O. Baither, B. **20,** 3291 (1887).

versetzt. Die Reaktion ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwach. Es wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dabei verschwindet die grüne Färbung, die Flüssigkeit wird dunkelbraun und es scheidet sich ein graues Pulver aus. Dann wird dieses durch Absaugen vom Oxalylchlorid und Lösungsmittel befreit und mit viel Schwefelkohlenstoff gekocht. Graues amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 285°. Es ist unlöslich in Äther oder Benzol, schwer löslich in Essigester oder Schwefelkohlenstoff (Ausbeute 1,8 g).

Es wurde analysiert:

I. 0,1194 g Subst. gaben 0,2153 g CO_2 u. 0,0289 g H_2O

II. 0,1200 g Subst. gaben 0,2161 g CO_2 u. 0,0314 g H_2O

III. 0,1782 g Subst. gaben bei 20° u. 751 mm 9,70 ccm N

Gefunden:	I.	49,18 % C und 2,76 % H
	II.	49,11 % C und 2,93 % H
	III.	6,26 % N [1]

[1] Die Reaktion zwischen Nitrosobenzol und Oxalylchlorid kann so verlaufen, daß die dem Oxalylchlorid stets beigemengte Salzsäure zuerst auf Nitrosobenzol einwirkt unter Bildung von p-Chlorphenylhydroxylamin, resp. p-Chloranilin, pp-Dichloranilin (vgl. Bamberger, B. **32,** 211, [1899]). Das p-Chlorphenylhydroxylamin könnte sich dann weiter mit dem überschüssigen Oxalylchlorid umsetzen unter Bildung folgenden Säurechlorids:

(I.) $Cl.C_6H_4.NHO.CO$ | $Cl - CO + HCl$.

Die gebildete Chlorwasserstoffsäure würde weiter auf Nitrosobenzol einwirken unter Bildung von p-Chlorphenylhydroxylamin. Aus p-Chloranilin, resp. pp-Dichloranilin könnten folgende Körper entstehen:

(II.) $Cl.C_6H_4.NH.CO$ | $Cl.CO$ und (III.) $Cl_2.C_6H_3.NH.CO$ | $Cl.CO$

Wie die obigen Analysen zeigen, stimmt das gefundene Produkt mit keinem der zu erwartenden Produkte überein.

Berechnet für:

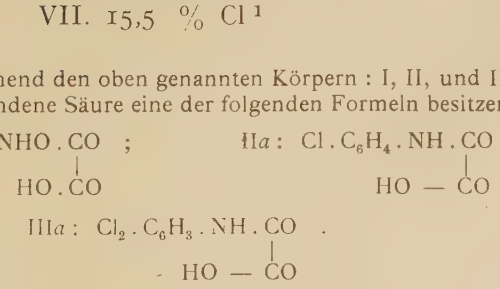
I. $C_8H_5NO_3Cl_2$: 41,02 % C; 2,13 % H; 5,98 % N
II. $C_8H_5NO_2Cl_2$: 44,03 % C; 2,29 % H; 6,42 % N
III. $C_8H_4NO_2Cl_3$: 38,17 % C; 1,59 % H; 5,56 % N

Mit Natronlauge, bezw. Eisessig geht es in eine Säure über, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig in schneeweißen Krystallen vom Schmelzpunkt 215° erhalten wurde. Die Säure zersetzt sich bei höherer Temperatur; sie wurde ebenfalls analysiert:

I. 0,1500 g Subst. gaben 0,3053 g CO_2 u. 0,0750 g H_2O
II. 0,1228 g Subst. gaben 0,2488 g CO_2 u. 0,0622 g H_2O
III. 0,1278 g Subst. gaben 0,2635 g CO_2 u. 0,0844 g H_2O
IV. 0,1374 g Subst. gaben 0,2842 g CO_2 u. 0,0970 g H_2O
V. 0,2288 g Subst. gaben bei 19° u. 753 mm 17,7 ccm N
VI. 0,1122 g Subst. gaben bei 22° u. 752 mm 9,1 ccm N
VII. 0,0916 g Subst. gaben 0,0576 g AgCl.

Gefunden: I. 55,51 % C und 5,59 % H
II. 55,25 % C und 5,15 % H
III. 56,23 % C und 7,38 % H
IV. 56,41 % C und 7,89 % H
V. 8,96 % N
VI. 9,28 % N
VII. 15,5 % Cl[1]

[1] Entsprechend den oben genannten Körpern: I, II, und III, müßte die gefundene Säure eine der folgenden Formeln besitzen:



Aber auch hier stimmen die gefundenen Werte mit den zu erwartenden nicht überein.

Berechnet für I*a*. $C_8H_6NO_4Cl$:

44,54 % C; 2,78 % H; 6,49 % N; 16,42 % Cl

II*a*. $C_8H_6NO_3Cl$:

48,12 % C; 3,00 % H; 7,01 % N; 17,79 % Cl

III*a*. $C_8H_5NO_3Cl_2$:

41,02 % C; 2,13 % H; 5,98 % N; 30,34 % Cl

2. 2 Mol. Nitrosobenzol + 1 Mol. Oxalylchlorid.

10 g Nitrosobenzol in 50 ccm Äther wurden mit 7 g Oxalylchlorid in 10 ccm Äther 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es wurde dasselbe Produkt erhalten wie im vorigen Versuche, nur in besserer Ausbeute (2 g).

3. Versuch mit Durchleiten von Salzsäuregas.

Da die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Nitrosobenzol darauf zurückgeführt werden kann, daß sich Salzsäure an das Nitrosobenzol anlagert, so wurden dieselben Mengen wie im Versuch 2 in der Kälte zusammengegeben und dann in die Lösung Salzsäuregas eingeleitet. Nach kurzem Einleiten (ca. 10 Minuten) erwärmte sich die Lösung sehr stark und die Reaktion wurde sehr stürmisch, sodaß gekühlt werden mußte. Dann wurde das Einleiten von Salzsäure noch 2 Stunden fortgesetzt. Es wurde auch hier dasselbe Produkt erhalten, nur in wesentlich besserer Ausbeute (3,3 g) als in den vorherigen Versuchen.

Friedel-Crafts'sche Reaktion.

Anisol + Oxalylchlorid + Aluminiumchlorid.

15 g Anisol (2 Mol.) wurden mit 6,3 g Oxalylchlorid (1 Mol.) in 50 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und unter guter Kühlung allmählich mit 15 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Reaktion ist sehr heftig. Nach zweistündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde noch eine halbe Stunde gekocht. Das tiefrote flüssige Reaktionsprodukt wurde dann auf Eis gegossen, um das überschüssige Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid zu zerstören, und das fest gewordene rote Produkt, zur Entfernung der Nebenprodukte, einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Der Rückstand wurde abfiltriert (die Lösung ist rot gefärbt und scheint der Farbe nach einen Triphenylmethanfarbstoff, vielleicht Rosolsäure, zu enthalten), mit Wasser ausgewaschen, dann mit verdünnter Salzsäure zweimal ausgekocht, abermals mit Wasser ausgewaschen und schließlich 3 Stunden mit Sodalösung digeriert. Nach dem Trocknen des Produktes wurde es aus Alkohol umkrystallisiert. Die gelben Krystalle wurden als Anisil (Schmelzpunkt 95°) festgestellt. Ausbeute 14 g.

Dimethoxybenzophenon wurde nicht erhalten.

Benzol + Oxalylchlorid + Aluminiumchlorid.

In der Hoffnung, daß auch Benzil nach dieser Reaktion aus Benzol zu erhalten wäre, wurden folgende zwei Versuche unter Kohlenoxyddruck ausgeführt.

Zu den Versuchen wurde eine auf 500 Atmosphären geprüfte Stahlbombe verwendet. Um das Benzol, Oxa-

lylchlorid und Aluminiumchlorid erst bei einem Druck von 100 Atmosphären zusammen zu bringen und um zu vermeiden, daß schon ohne Druck Reaktion eintritt, wurde folgender Apparat angewandt. In die Stahlbombe kam ein ca. 60 cm langer Glascylinder A in den Benzol und Oxalylchlorid hineingegeben wurde. Das Aluminiumchlorid wurde in ein zu einer Spitze ausgezogenes Glasgefäß B eingefüllt, welch letzteres umgekehrt in den Glascylinder A eingestellt wurde. Wenn nun der Kohlenoxyddruck eingelassen wurde, so wurde die Flüssigkeit in das Gefäß mit Aluminiumchlorid emporgedrückt. Das Volumen des inneren Glasgefäßes war so gewählt, daß das Reaktionsgemisch etwa $^2/_3$ desselben einnahm. Um das Kohlenoxyd zu trocknen, wurde in den obern Teil des Glascylinders ein Chlorcalciumrohr eingebracht, das mit Gummiringen festgehalten wurde.

Es wurden zwei Versuche ausgeführt, einer bei 100° der andere bei gewöhnlicher Temperatur.

Versuch bei 100°.

In den äußeren Cylinder wird eine Lösung von 6,3 g Oxalylchlorid in 35 ccm Benzol gegeben, in das innere Glasgefäß 15 g Aluminiumchlorid. Dann wurde langsam durch allmähliches Öffnen des Ventils der Bombe Kohlenoxyd eingeleitet, bis der Druck auf 100 Atmosphären stieg. Die Bombe wurde 2 Stunden im kochenden Wasser gehalten. Dann, nach noch etwa zehnstündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur,

wurde das schwarze dickflüssige Produkt einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat war etwas Benzoesäure und Benzophenon enthalten. Der Rückstand wurde weiter so behandelt, wie beim Anisol. Es konnte aber kein krystallisiertes Produkt erhalten werden, nur durch Ausziehen mit Petroläther ließen sich geringe Mengen von Benzophenon isolieren.

Versuch bei gewöhnlicher Temperatur.

Ein zweiter Versuch wurde derart ausgeführt, daß dieselben Mengen Benzol und Oxalylchlorid in 40 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst wurden und das Kohlenoxyd unter 60 Atmosphären Druck eingeleitet wurde, ohne zu erhitzen. Das dickflüssige Produkt wurde wieder einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat konnten Benzophenon und Benzoesäure nachgewiesen werden. Der Rückstand, ein dunkelbraunes Harz, konnte auch hier nicht gereinigt werden. —

Da kein Kohlenoxyd unter Druck mehr zur Verfügung stand, so wurden die weiteren Versuche aufgegeben.

Benzil + Benzol + Aluminiumchlorid.

Um zu zeigen, daß sich Benzil mit Aluminiumchlorid bei höherer Temperatur zersetzt, wurden 5 g Benzil in 50 ccm Benzol gelöst und die Lösung allmählich mit 20 g Aluminiumchlorid versetzt. Dann wurde 3 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand sah schmierig aus und konnte ebensowenig gereinigt werden, wie bei den vorigen Versuchen.

Ein zweiter Versuch wurde insofern anders ausge-

führt, als hier statt 50 ccm Benzol nur 10 ccm genommen wurden, dagegen wurden noch 40 ccm Schwefelkohlenstoff hinzugefügt. Es wurde auch in diesem Falle 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann das Produkt mit Wasserdampf destilliert. Wiederum war das Benzil zersetzt.

Wird aber nicht erhitzt, sondern einfach bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann mit Wasserdampf destilliert, so geht unverändertes Benzil über (Schmelzpunkt 95°).

Lebenslauf.

Ich, Max Reinhold Schöller, wurde am 22. August 1884 in Poddembice (Russ.-Polen) geboren. 1905 erhielt ich das Reifezeugnis der siebenklassigen Manufaktur-Industrieschule in Lodz, das mich berechtigte, in die Technische Hochschule «Fridericiana» zu Karlsruhe i. B. als ordentlicher Studierender einzutreten. Daselbst widmete ich mich vom Sommersemester 1906 bis zum Sommersemester 1911 dem Studium der Chemie. Im Juli 1909 bestand ich die Vorprüfung, am 15. Juli 1910 die Fach-Hauptprüfung in Chemie. Dann führte ich die vorliegende Doktorarbeit aus und wurde am 22. Januar 1912 als ordentlicher Studierender an der Universität Freiburg in der Schweiz immatrikuliert, woselbst ich am 23. Juli 1912 die mündliche Doktorprüfung bestand.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei. — 13.